Longitudinale Relaxationszeiten in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie- Messung, Datenauswertung und Anwendung bei der Spektreninterpretation

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Manfred Wiecken
aus Hohenlimburg

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0029

Longitudinale Relaxationszeiten in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie - Messung, Datenauswertung und Anwendung bei der Spektreninterpretation

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

von

Manfred Wiecken

aus Hohenlimburg

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

eingereicht am : 18. 6. 1982
mündliche Prüfung am : 14. 7. 1982

Referent : Prof Dr. G. Bergmann
Korreferent : PD Dr. H. Duddeck

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von Dezember 1976 bis Juni 1982 durchgeführt.

Herrn Prof Dr. G. Bergmann danke ich für seine wertvollen Anregungen und seine großzügige Unterstützung sowie die Bereitstellung des Arbeitsplatzes.

Bei Herrn Dr. W. Dietrich bedanke ich mich für viele fördernde Ratschläge und die praktische Hilfestellung.

Frau Irmgard Dröge hat durch ihre Sorgfalt beim Vorbereiten der Proben und bei den Messungen zu dieser Arbeit beigetragen.

Allen meinen Kollegen und besonders Bernd Fröhlich, Joachim Parreidt und Udo Günther danke ich für die ständige Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt Barbara, die es erst durch ihre unermüdliche Hilfe beim Schreiben des Manuskripts ermöglichte, die Arbeit zu diesem Zeitpunkt fertigzustellen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Ausgangsposition der Arbeit 3
   2.1. Longitudinale Relaxation und molekulare Bewegung 3
   2.2. Zielsetzung der Arbeit 7

3. Kopplung eines FT-NMR-Spektrometerrechners an ein zentrales Labordatensystem 9
   3.1. Beschreibung der zu koppelnden Komponenten 9
   3.2. Überlegungen zur Auswahl einer geeigneten Methode der Rechnerkopplung 10
   3.3. Hardware-Ergänzungen auf der Spektrometerseite 12
      3.3.1. Das Ein-/Ausgabesystem des B-NC12 13
      3.3.2. Zusätzliche Erzeugung von Ein-/Ausgabe-Steuersignalen 14
      3.3.3. Aufbau und Funktion des Interfaces für die Datenübertragung 16
   3.4. Programmierung der Rechnerkopplung 19
      3.4.1. Terminalmodus des B-NC12 19
      3.4.2. Übertragung von binären Daten 22
         3.4.2.1. Aufbau der Datenblöcke 22
         3.4.2.2. Sende- und Empfangsprogramme am B-NC12 23
         3.4.2.3. Sende- und Empfangsprogramme der PDP-11/34 23
         3.4.2.4. Zeitbedarf der Übertragung von Binärdaten und Fehlerhäufigkeit 25

4. Programmsystem zum Betrieb der gekoppelten Rechner B-NC12 und PDP-11/34 26
   4.1. Programme am B-NC12 26
      4.1.1. Kommando-Interpreter und Programme zur Datenübertragung 26
      4.1.2. Änderungen und Ergänzungen an bestehenden Programmen 27
      4.1.3. Programm zur Durchführung von T_1-Messungen unter Kontrolle beider Rechner 28

4.2. Programme am Zentralrechner; Programmsystem NMRSYS 29
4.2.1. Allgemeiner Aufbau und z.Zt. realisierte Funktionen 29
4.2.2. Routinen zur Datenübertragung 30
4.2.3. Durchführung und Auswertung von Relaxationsexperimenten 32
4.3. Ergänzende Funktionen am Zentralrechner 37
4.3.1. Auswahl der bei der Linienanpassung auszuwertenden Bereiche des Spektrums 37
4.3.2. Auswertung und Protokollierung von Relaxationsexperimenten 42
4.3.3. Berechnung der optimalen Wartezeiten in Relaxationsexperimenten 45
5. Anpassung von Lorentzkontur-Parametern 48
5.1. Überblick über Verfahren zur Lorentzlinienanpassung 48
5.2. Anpassung von NMR-Signalen mit Absorptions- und Dispersionsanteilen durch ein schnelles Fehlerausgleichsverfahren 53
5.2.1. Nichtiterative Berechnung der Linienparameter 53
5.2.2. Systematische Abweichungen von der optimalen Anpassung bei schlechten Signal/Rausch-Verhältnissen 55
5.2.3. Ermittlung von Korrekturfunktionen zur Berechnung von verbesserten Linienparametern 58
5.2.3.1. Korrekturfunktion für die Halbwertsbreite 59
5.2.3.2. Korrekturfunktion für die Maximalamplitude und Intensität 63
5.2.4. Berechnung der korrekten Parameter durch eindimensionale Nachiteration 65
5.3. Bestimmung der für die Güte der Anpassung günstigsten Registerbreite 67

5.4. Vertrauensbereiche der angepaßten Parameter einer Lorentzlinie 68
5.5. Anpassung von überlagerten Lorentzlinien mit gemischten Absorptions- und Dispersionstermen 71
5.5.1. Berechnung von angenäherten Parametern 71
5.5.2. Berechnung der optimalen Parameter durch eine modifizierte Gauß-Newton-Optimierung 73
5.5.3. Anpassung von mehr als zwei überlagerten Lorentzlinien 75
5.6. Integration in das Programmsystem NMRSYS 77
6. Berechnung von Rotationsdiffusionskonstanten aus dipolaren ^{13}C-Relaxationszeiten 79
6.1. Molekülbewegung und dipolare Relaxation 79
6.1.1. ^{13}C-Relaxation unter Protonenentkopplung 79
6.1.2. Einfluß der Molekülrotation; Woessner-Huntress-Gleichungen 81
6.2. Auflösung der Woessner-Huntress-Gleichungen 84
6.2.1. Berechnung von Rotationsdiffusionskonstanten bei vorgegebener Lage der Rotationsachsen 84
6.2.2. Berechnung von Rotationsdiffusionskonstanten bei unbekannter Orientierung der Rotationsachsen 86
6.2.3. Ablauf des Programms zur Lösung der Woessner-Huntress-Gleichungen 87
7. Messung der Relaxationszeiten des Dicyclopentadiens und Interpretation der Ergebnisse 89
7.1. Messung der longitudinalen Relaxationszeiten 89
7.1.1. Apparative Voraussetzungen und Probenvorbereitung 89
7.1.2. Durchführung der Messungen 90
7.2. Zuordnung des ^{13}C-Spektrums des Dicyclopentadiens anhand longitudinaler Relaxationszeiten 93
7.2.1. Bisheriger Kenntnisstand 93
7.2.2. Anwendbarkeit der Woessner-Huntress-Theorie zur Signalzuordnung in ^{13}C-Spektren 95

7.2.3. Geometrie des Dicyclopentadien-Moleküls 96
7.2.4. Zuordnung der Signale des C-7 und C-7a des Dicyclopentadiens 97
7.2.5. Zuordnung der Signale des olefinischen Teils des Spektrums des Dicyclopentadiens 98
7.3. Abschätzung der Rotationsdiffusionskonstanten 103
7.4. Berechnung der Orientierung der Rotationsachsen 104

8. Zusammenfassung 107

9. Literatur 109

Anhang A 113
A.1. Belegung des Ein-/Ausgabesteckers des B-NC12 113
A.2. Bedeutung der Bits in den Ein-/AUsgabebefehlen des B-NC12 114
A.3. Aufbau der Schaltung zur Erzeugung von zusätzlichen Steuersignalen im B-NC12 115
A.4. Aufbau des Interfaces zur Rechnerkopplung 116

Anhang B 117
B.1. Beschreibung der neuen Kommandos des B-NC12 117
B.2. B-NC12-Konsolprotokoll einer Relaxationsmessung 120
B.3. Beispiel zur Auswertung eines Relaxationsexperimentes durch das Programm PROT 121

Anhang C 123
C.1. Nichtiterative Berechnung der Parameter einer Lorentzlinie mit Absorptions- und Dispersionsanteil und einem Grundlinienniveau 123
C.2. Nichtiterative Berechnung der Linienparameter überlagerter Lorentzlinien mit gemischten Absorptions- und Dispersionstermen 125
C.3. Verbesserung der Anpassung überlagerter Lorentzlinien nach Abschn. 5.5.1 durch eine modifizierte Gauß-Newton-Optimierung 129

Anhang D

D.1. Atomkoordinaten des Dicyclopentadiens im System der Hauptträgheitsachsen 132

D.2. Orientierung des Dicyclopentadiens im System der Hauptträgheitsachsen und zugehörige Trägheitsmomente 133

D.3. Anpassung der Rotationsdiffusionskonstanten des Di-Dicyclopentadiens für unterschiedliche Zuordnungen der Signale 2, 3 und 4 134

Anhang E

Verzeichnis der erstellten Programme 138

1. Einleitung

Die NMR-Spektroskopie ist in der Lage, eine Fülle von Informationen über die Struktur und Dynamik von Molekülen zu liefern. Besonders seit der Einführung der Fourier-Transform-Methode [1], die die routinemäßige Aufnahme von ^{13}C-Spektren ermöglichte, hat sich dieses Verfahren zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für den Chemiker entwickelt.

Der Meßeffekt beruht darauf, daß Atomkerne mit einem magnetischen Moment (z.B. ^{1}H und ^{13}C) in einem äußeren Magnetfeld nur diskrete Energieniveaus annehmen können. Durch die Einstrahlung einer der Energiedifferenz entsprechenden Frequenz lassen sich Übergänge zwischen den Energieniveaus anregen. Dieser Vorgang kann im NMR-Spektrometer als Resonanzsignal beobachtet werden und dient der Registrierung des Spektrums. Die Lage der Signale wird bestimmt durch das effektive Magnetfeld in der Nähe der jeweils beobachteten Atomkerne. Da dieses Feld durch die Elektronendichte und -verteilung im Molekül sowie durch die Wechselwirkung mit benachbarten Kernen beeinflußt wird, kann aus dem Spektrum auf die Struktur der untersuchten Substanz geschlossen werden. Die Intensität der Signale ist im thermischen Gleichgewicht proportional zur Anzahl der sie erzeugenden Atome.

Wird das Gleichgewicht durch äußere Einflüsse (z.B. konstante oder gepulste Einstrahlung von Resonanzfrequenz) gestört, ist das Spinsystem bestrebt, nach Beendigung der Störung wieder in seinen Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Dies geschieht entweder durch Energieaustausch innerhalb des Systems (Spin-Spin-Relaxation) oder mit der Umgebung (Spin-Gitter-Relaxation). Die Spin-Spin-Relaxation bewirkt, daß die Magnetisierungskomponente in der Ebene senkrecht zum äußeren Magnetfeld B_0 verschwindet, während durch die Spin-Gitter-Relaxation die Gleichgewichtsmagnetisierung längs der Richtung des Feldes B_0 wieder aufgebaut wird. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist definiert durch zwei Geschwindigkeitskonstanten, die Spin-Gitter- (oder longitudinale) und die Spin-Spin- (oder transversale) Relaxationszeit (T_1 bzw. T_2). Die Geschwindigkeit der Relaxation wird bestimmt durch die Effektivität des Energieaustausches mit der Umgebung bzw. der Spins untereinander. Sie ist vorrangig

von der Temperatur, von der Art der Wechselwirkung sowie der Geometrie und dem Bewegungsverhalten des Spinsystems. Durch die Messung von Relaxationszeiten ist es somit möglich, Rückschlüsse auf Bewegungs- oder Geometrieparameter der untersuchten Substanz zu ziehen.

Experimentell leicht zugänglich ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1. Sie läßt sich bestimmen, indem zu definierten Zeiten nach einer Störung des Spinsystems die Intensität der wieder anwachsenden Signale gemessen wird. Betrachtet man die ^{13}C-Atome organischer Flüssigkeiten oder Lösungen, so wird der dominierende Beitrag zu T_1 durch die dipolare Wechselwirkung mit Wasserstoffkernen (dipolare Relaxationszeit T_{1DD}) geliefert, die nur abhängig von der Geometrie und der Rotationsbewegung der untersuchten Moleküle ist. Durch den Vergleich von gemessenen und theoretisch berechneten dipolaren Relaxationszeiten können vielfältige Einblicke in die Struktur und Dynamik von Molekülen gewonnen werden.

2. Ausgangsposition der Arbeit

2.1. Longitudinale Relaxation und molekulare Bewegung

Aussagen über die molekulare Bewegung lassen sich mit unterschiedlichen experimentellen Methoden erhalten. Zur Messung der Molekülrotation hat neben anderen Techniken die NMR-Spektroskopie mit der Messung von longitudinalen Relaxationszeiten eine schnell steigende Bedeutung erlangt.

Wenn ein Kernspinsystem aus seinem thermischen Gleichgewicht ausgelenkt wird, ist es bestrebt, diesen Zustand wieder zu erreichen (Relaxation). Dies geschieht durch Wechselwirkung mit externen zeitlich veränderlichen Magnetfeldern, über die Energie an die Umgebung abgegeben wird. Die Geschwindigkeit der Relaxation wird durch den Mechanismus der Energieübertragung und die Bewegung der Moleküle bestimmt (2).

Betrachtet man die Relaxation von ^{13}C-Kernen organischer Substanzen in Lösungen, so sind vier Relaxationsmechanismen möglich:

a) Wechselwirkung über die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA-Mechanismus),
b) skalare Kopplung (SC-Mechanismus),
c) Spin-Rotations-Wechselwirkung (SR-Mechanismus) und
d) Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DD-Mechanismus).

Der CSA-Mechanismus kann bei niedrigen Magnetfeldstärken im Regelfall außer Betracht gelassen werden, und der SC-Mechanismus ist nur dann zu berücksichtigen, wenn im Molekül Quadrupolkerne vorhanden sind, die eine ähnliche Larmorfrequenz wie ^{13}C haben (z.B. ^{79}Br) (3). ^{13}C-Relaxation durch Spin-Rotation (SR) tritt auf, wenn Moleküle oder Molekülsegmente schnell rotieren. Die Relaxation wird hervorgerufen durch lokale Magnetfelder, die durch die mitrotierenden Elektronen erzeugt werden. Dieser Effekt ist proportional der Rotationsgeschwindigkeit und umgekehrt proportional dem Trägheitsmoment des rotierenden Systems. Der SR-Mechanismus hat einen wesentlichen Anteil an der Relaxation nur bei kleinen Molekülen oder Molekülgruppen, oder wenn andere Relaxationsmechanismen fehlen (z.B. CS_2) (4).

In organischen Substanzen ist im Regelfall die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der dominierende Relaxationsmechanismus. Die magne-

tische Umgebung eines ^{13}C-Kerns wird durch die Einstellung des Protonenspins und das dadurch hervorgerufene Zusatzfeld beeinflußt. Durch die Bewegung der Moleküle in der Flüssigkeit ändert sich ständig die Orientierung der C-H-Bindungsvektoren relativ zum äußeren Magnetfeld. Die hierdurch erzwungene Reorientierung der Kernspins ruft zeitlich variierende lokale Felder hervor, durch die die Relaxation der Kerne möglich wird. In Flüssigkeiten haben nur Rotationsbewegungen einen merklichen Einfluß auf ^{13}C-Relaxationszeiten; der Translationsanteil der Bewegung liefert vernachlässigbar kleine Effekte (2).

^{13}C-Relaxationszeiten werden meistens unter Protonenentkopplung gemessen. Durch die Einstrahlung der Protonenresonanzfrequenz wird den Protonen des ^{13}C-^{1}H-Spinsystems ständig Energie zugeführt, die sie über die ^{13}C-Kerne an die Umgebung abgeben. Die Besetzungszahlen der Energiezustände des Systems werden hierdurch so verändert, daß die Intensität der ^{13}C-Signale vergrößert wird ("nuclear Overhauser enhancement", NOE) (5). Die maximale Intensitätszunahme (NOE-Faktor, $\eta_{C,max}$) eines ^{13}C-Signals ist gegeben durch die magnetogyrischen Verhältnisse von ^{1}H und ^{13}C, γ_H bzw. γ_C:

$$\eta_{C,max} = \frac{\gamma_H}{2 \cdot \gamma_C} = 1.988 \qquad (2.1)$$

Dieser Wert wird nur erreicht, wenn die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der einzige Relaxationsmechanismus ist; kleinere Werte deuten darauf hin, daß auch andere Mechanismen wirksam sind. In diesen Fällen läßt sich die dipolare Relaxationszeit $T_{1_{DD}}$ aus der gemessenen effektiven Relaxationszeit T_1 und dem effektiven Overhauser-Faktor $\eta_{C,eff}$ berechnen nach

$$T_{1_{DD}} = T_1 \frac{1.988}{\eta_{C,eff}} \qquad (2.2)$$

Für die die dipolare Relaxationszeit bestimmende Rotationsbewegung der Moleküle können mehrere Modelle aufgestellt werden: Die Dynamik nicht zu kleiner Moleküle in Flüssigkeiten kann durch ein Rotationsdiffusionsmodell beschrieben werden. Hierbei wird angenommen, daß sich das Molekül zwischen zwei Bewegungsänderungen nur um sehr kleine Winkel dreht. Zur mathematischen Beschreibung dieses Modells haben Debye (6), Perrin (7) und Doob (8) so-

wie Favro (9) beigetragen. Anhand von Raman-Spektren und Infrarotspektren zeigte Gordon (10), daß die Annahme der Rotation um kleine Winkel zumindest bei kleinen Molekülen nicht immer gerechtfertigt ist. Das Modell ist ebenfalls nur bedingt geeignet zur Beschreibung der Rotation von Methylgruppen, bei denen Sprünge in 120°-Schritten diskutiert werden, und ist nicht anwendbar für Gase, in denen die Moleküle zwischen zwei Stößen mehrere vollständige Rotationen durchführen können. In diesen Fällen sind erweiterte Modelle angebracht, die Rotationen um beliebig große Winkel zulassen. Berechnungen und Messungen hierzu ("m-Diffusion" und "J-Diffusion") wurden von Gordon (10) durchgeführt. Bei der Untersuchung der Bewegung starrer Moleküle in Flüssigkeiten ist jedoch im Regelfall das einfache Modell der Rotationsdiffusion ausreichend.

Für dieses Modell wurden von verschiedenen Autoren Zusammenhänge zwischen Molekülbewegung und dipolarer Relaxation hergeleitet. Die Rotation eines kugelsymmetrischen Rotators behandelten Powles und Neals (11). Die Gleichungen für den symmetrischen Rotator leiteten Woessner (12) und Shimizu (13) ab. Woessner untersuchte auch als erster den Zusammenhang zwischen dipolarer Relaxationszeit und dem allgemeinen Fall der anisotropen Rotation (12, 14, 15). Er zeigt, daß die dipolare Relaxationszeit eines Moleküls gegeben ist durch die Diagonalelemente R_1, R_2 und R_3 des Rotationsdiffusionstensors und die Winkel λ, μ und ν, welche die C-H-Bindungsvektoren zu den Hauptachsen dieses Terms einnehmen. Es gilt:

$$T_{1DD} = f\,(R_1, R_2, R_3, \lambda, \mu, \nu) \qquad (2.3)$$

Das Aussehen der Funktion f hängt vom Typ der betrachteten Rotation (isotrop, symmetrisch, anisotrop) ab. Die Verallgemeinerung auf die anderen möglichen Relaxationsmechanismen wurde von Huntress (16) durchgeführt, der außerdem die Gleichungen in eine rechnerisch einfacher zu handhabende Form brachte (Polarkoordinaten statt kartesische Koordinaten). Woessner und Huntress legen bei ihren Ableitungen ein System aus zwei Spins gleicher Art zugrunde. Die Modifikationen, die bei Systemen unterschiedlicher Spinsorten (z.B. ^{13}C-^{1}H) durchgeführt werden müssen,

wurden von Kuhlmann, Grant und Harris (17) untersucht.

Ausgehend von diesen als Woessner-Huntress-Gleichungen bezeichneten Beziehungen können aus den gemessenen dipolaren Relaxationszeiten Rückschlüsse auf die Geometrie und das Bewegungsverhalten von Molekülen gezogen werden. Erste Abschätzungen der Rotationsdiffusionskonstanten gelangen Grant et al. (18) am trans-Dekalin. Seitdem hat die Methode der Berechnung von Rotationsdaten aus ^{13}C-Relaxationszeiten vielfach Anwendung gefunden. Als Beispiele seien hier Untersuchungen an Methyl-cycloalkanen (19), Adamantan-Derivaten (20, 21), cyclischen und bicyclischen Kohlenwasserstoffen (22) sowie eines Kobaltkomplexes mit organischen Liganden (23) erwähnt.

Die Untersuchung innermolekularer Bewegungen durch T_1-Messungen ist hauptsächlich an rotierenden Methylgruppen durchgeführt worden. Die Berechnung von Methyl-Rotationsfrequenzen und Aktivierungsenergien erfolgte an vielen Substanzklassen (19, 22, 24-28). Eine Zusammenfassung der Arbeiten hierzu ist in dem Übersichtsartikel von Lambert et al. (29) gegeben. Die interne Bewegung langkettiger Moleküle äußert sich ebenfalls in den Relaxationszeiten. Bedingt durch die Flexibilität der Kettenenden sind für diese die Relaxationszeiten deutlich größer als für die Zentralatome. Arbeiten hierzu sind z.B. in einem Überblick von Breitmaier, Spohn und Berger (3) angeführt.

Bei Molekülen, die keine Schweratome besitzen und keine starken Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel erfahren (Assoziate), kann davon ausgegangen werden, daß die Rotationsachsen mit den Trägheitsachsen zusammenfallen. Mit dieser Annahme können aus der Molekülgeometrie Relaxationszeiten berechnet werden. Umgekehrt ist es möglich, aus den gemessenen Relaxationszeiten auf die Geometrie des Moleküls zu schließen. Auf diese Weise konnten der Winkel zwischen dem Cyclohexen-Ring und der Olefinkette des all-trans-Retinals (30) sowie zwischen den aromatischen Ringen des cis-Stilbens (31) bestimmt werden.

Weiterhin können bei bekannter Molekülgeometrie anhand von T_1-Daten die Signale des NMR-Spektrums auch dann zugeordnet werden, wenn wegen der geringen Differenzen der chemischen Verschiebungen die Anwendung der Inkrementenregeln ihre Grenzen findet und

andere Methoden zu aufwendig sind. Arbeiten hierzu wurden von Gerhards (20) am System der 2-substituierten Adamantane durchgeführt.

Die Bestimmung von Rotationsdiffusionskonstanten aus T_1-Daten stellt hohe Genauigkeitsanforderungen an das Relaxationsexperiment und die Spektrenauswertung, da Fehler in den Relaxationszeiten sich in den nachfolgenden Berechnungen stark fortpflanzen können (22, 32). Um sinnvolle Ergebnisse für die berechneten Rotationsdiffusionskonstanten zu erhalten, sind also eine sorgfältige Optimierung des T_1-Experimentes und eine möglichst exakte Bestimmung der Signalintensitäten unbedingt erforderlich.

2.2. Zielsetzung und Definition der Teilaufgaben

Die Messung von longitudinalen Relaxationszeiten und ihre Interpretation durch die Woessner-Huntress-Theorie bieten die Möglichkeit, aus NMR-Messungen Aussagen über die Dynamik von Molekülen zu treffen. Ebenso ist es möglich, durch Vergleich von gemessenen und theoretisch berechneten T_1-Daten Signalzuordnungen durchzuführen oder alternative Strukturvorschläge zu bewerten. Die Zusammenhänge zwischen Relaxationszeiten und Molekülgeometrie sind jedoch so komplex, daß man für die Lösung dieser Aufgaben auf den Einsatz von Computern angewiesen ist. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Möglichkeit geschaffen werden, die Woessner-Huntress-Theorie als ein einfach zu benutzendes Instrument zur Strukturbestimmung, Signalzuordnung und Berechnung von Bewegungsparametern einzusetzen. Diese Aufgabe gliedert sich in mehrere Teilgebiete:

a) Die Durchführung der Rechnungen ist am Spektrometerrechner nicht sinnvoll möglich. Es muß deshalb eine Kopplung mit einem zentralen Laborrechner geschaffen werden, so daß die Meßdaten dorthin zur weiteren Bearbeitung übergeben werden können.
b) Es ist ein Programmsystem zu erstellen, das es ermöglicht, unter Kontrolle der beiden gekoppelten Rechner automatisch Relaxationsexperimente durchzuführen und auszuwerten.
c) Um die für die Anwendung der Woessner-Huntress-Gleichungen benötigte Genauigkeit der T_1-Daten zu erhalten, soll ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung der Signalintensitäten von NMR-Signalen entwickelt werden. Das Verfahren soll auch einsetzbar sein, wenn keine reinen Absorptionssignale vorliegen

sowie bei Signalüberlagerungen.

d) Es ist ein Algorithmus zur Lösung der Woessner-Huntress-Gleichungen zu entwickeln. Aus der Molekülgeometrie und den gemessenen Relaxationszeiten sollen die Rotationsdiffusionskonstanten sowie die sich hieraus ergebenden theoretischen Relaxationszeiten berechnet werden.

e) Als Anwendungsbeispiel der Methode soll anhand von longitudinalen Relaxationszeiten die bisher unbekannte Zuordnung der Olefinsignale im ^{13}C-Spektrum des Dicyclopentadiens aufgeklärt werden. Weiterhin soll aus den Relaxationsdaten das Rotationsverhalten des Dicyclopentadiens in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet werden.

3. Kopplung eines FT-NMR-Spektrometerrechners an ein zentrales Labordatensystem

3.1. Beschreibung der zu koppelnden Komponenten

Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte NMR-Spektrometer ist ein Fourier-Spektrometer Bruker WH-90* mit einer Protonen-Meßfrequenz von 90 MHz (entspr. 22.63 MHz für ^{13}C). Es ist zur Verarbeitung der Meßdaten und zur Steuerung des Geräts mit einem Mikrorechner B-NC12** ausgerüstet. Dieser enthält als Daten- und Programmspeicher 24K Worte Kernspeicher mit 20 bit Wortlänge. Hiervon sind die unteren 4K Worte für die Aufnahme von NMR-Messungen nicht direkt ansprechbar und werden von den Programmen zur Kontrolle des Spektrometers und zur Verarbeitung der Meßwerte belegt. Bedingt durch den Algorithmus der schnellen Fourier-Transformation (33), die zur Umrechnung der Meßdaten in das entsprechende NMR-Spektrum benötigt wird, können vom verbleibenden Speicher maximal 16K zur Datenaufnahme benutzt werden, so daß 4K Worte für zusätzliche Programme frei verfügbar sind. Der Rechner besitzt keine Interrupt-Verarbeitung. Dies hat zur Folge, daß während einer Messung keine weiteren Aufgaben bearbeitet werden können und umgekehrt während der Datenverarbeitung das Meßsystem des Spektrometers blockiert ist.

Zur alphanumerischen Datenein-/ausgabe dient ein Terminal, das über eine serielle Schnittstelle mit einer Übertragungsgeschwindigkeit von 110 bd angesteuert wird. Die wichtigsten Status- und Befehlssignale des Rechners liegen an einer Steckerleiste an. Hierdurch ist die Möglichkeit einer umfangreichen gegenseitigen Steuerung und Kontrolle von Rechner und angeschlossenen externen Geräten gegeben. Die Zentraleinheit des Labordatensystems ist ein Minicomputer PDP-11/34*** mit einem

---

* Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten

** Bruker B-NC12, baugleich mit Nicolet 1080 (Nicolet Instruments, Madison, Wisconsin, USA)

*** Digital Equipment Corporation, Maynard, Massachusetts, USA

Speicher von 124K Worten à 16 bit. Hiervon können 86K Worte von Anwenderprogrammen belegt werden. Zur schnelleren Verarbeitung von Gleitkomma-Zahlen ist der Rechner mit einem Floating-Point-Prozessor ausgerüstet. An Peripherie stehen Magnetplatten, Magnetband, Schnelldrucker und Plotter zur Verfügung sowie mehrere Terminals, die über einen Multiplexer mit 16 seriellen Kanälen* angeschlossen sind. Der Rechner läuft unter dem Betriebssystem RSX-11M, das einen Mehrbenutzer-Betrieb unter Echtzeitbedingungen erlaubt. Als Programmiersprachen stehen der Macro-Assembler MACRO-11 und FORTRAN IV-PLUS (Obermenge von FORTRAN IV) zur Verfügung.

3.2. Überlegungen zur Auswahl einer geeigneten Methode der Rechnerkopplung

Für die Kopplung zweier Rechner gibt es mehrere Lösungsmöglichkeiten. Bei der Hardware sind zwei Verfahren zu unterscheiden:

- Die bit-parallele Datenübertragung benötigt für jedes Bit eines Rechnerwortes und für eventuelle Steuersignale eine separate Leitung. Pro Übertragungstakt wird ein vollständiges Wort übergeben. Mit dieser Methode sind große Geschwindigkeiten erreichbar (ca. 500 000 Worte/s**). Im allgemeinen ist jedoch die Länge des Übertragungsweges auf geringe Entfernungen bis ca. 300 m** begrenzt. Weiterhin ist in den meisten Kleinrechnern diese Übertragungsmethode nicht standardmäßig vorgesehen, sodaß für bitparallele Ein-/Ausgabeverfahren spezielle Interfaces und somit auch zusätzliche Software zu deren Steuerung erforderlich sind.
- Die bit-serielle Datenübertragung benutzt für Senden und Empfangen nur je eine Datenleitung. Die zu übertragenden Daten werden in ein Impulsmuster umgesetzt und gesendet. Auf der Empfängerseite wird aus diesem Muster wieder das entsprechende Zeichen restauriert. Da das ursprüngliche

---

* Typ DZ11-F, Digital Equipment Corporation

** Interface DA11-B, Digital Equipment Corporation

Einsatzgebiet dieses Übertragungsverfahrens der Betrieb von alphanumerischen Terminals war, ist eine maximale Zeichenlänge von 8 bit vorgesehen. Daraus folgt, daß längere Bitmuster für die Übertragung aufgetrennt werden müssen. Die Datenrate (üblich bis 9600 bd) ist wesentlich geringer als bei bitparallelen Kopplungen, es lassen sich jedoch auch ohne besondere Vorkehrungen (Einsatz von Zwischenverstärkern, Spezialkabel) Leitungslängen von mehreren hundert Metern erreichen.

Die Auswahl der geeigneten Software zur Rechnerkopplung hängt stark vom geplanten Aufgabenbereich ab. Viele Rechnerhersteller bieten komplette Netzwerksysteme für die Rechnerkommunikation an, die mit genormten Datenübertragungs-Protokollen arbeiten. Diese bieten den Vorteil, daß vielseitige und komfortable Leistungen zur Verfügung gestellt werden, und daß der Anwender nicht mit der Erstellung und Integration der Software belastet wird.

Da im Rahmen eines Labordatensystems normalerweise nur Meßdaten ausgetauscht werden sollen und ein enger Verbund der Rechner nicht gefordert ist, wird ein großer Teil der verfügbaren Programmleistungen nicht benutzt. Außerdem müssen am Rechner des anzuschließenden Meßgerätes die teilweise komplexen Übertragungsprozeduren des Zentralrechners nachgebildet werden.

Insgesamt läßt sich sagen, daß die Benutzung von Netzwerk-Software einen für diese spezielle Aufgabe unangemessen hohen Aufwand erfordert, sodaß diese Lösung im allgemeinen nicht zweckmäßig ist. Ein günstigerer Lösungsweg ist die Kopplung über Terminalleitungen. Durch die Simulation von Terminals können auf beiden Seiten unkomplizierte serielle Interfaces und Standardsoftware benutzt werden. Hierdurch ist der einfache Zugriff auf beide Rechner gewährleistet. Es ist möglich, unter Programmkontrolle Daten auszutauschen und andererseits - wie von einem Terminal - durch Senden von Kommandos direkt die Leistungen der Betriebssysteme anzufordern. Es muß allerdings bedacht werden, daß bei Wortlängen von mehr als 8 bit die Daten für die Übertragung in beiden Rechnern codiert bzw. decodiert werden müssen. Dies läßt sich jedoch ohne großen

Programmaufwand erreichen.

Der Vergleich der oben beschriebenen Möglichkeiten zur Verbindung des Spektrometers mit dem Labordatensystem führte zur Wahl des Anschlusses über Terminalleitungen. Die Entscheidung wurde hauptsächlich beeinflußt durch die am Zentralrechner vorhandenen Komponenten. Da dort bereits ein Multiplexer mit 16 seriellen Kanälen zum Anschluß von Terminals samt der zugehörigen Systemsoftware in Betrieb war, konnte hier auf einen Teil der Entwicklungsarbeit verzichtet werden. Während das Betriebssystem die grundlegenden Ein-/Ausgabefunktionen bereitstellt, mußten jedoch spezielle Routinen zur blockweisen Binärdatenübertragung, Codierung/Decodierung, Synchronisation beider Rechner sowie Fehlererkennung und -korrektur geschrieben werden (s. Abschn. 3.4.2).

Die Hard- und Software-Eigenschaften des Spektrometerrechners waren bei der Entscheidung von untergeordneter Bedeutung. Die Programme sind hier überschaubarer als das Betriebssystem des Zentralrechners, sodaß Eingriffe und Ergänzungen leichter möglich sind, ohne daß die Gefahr einer Beeinträchtigung der Funktion besteht. Auf den Bau eines neuen Interfaces konnte jedoch nicht verzichtet werden, da der einzige vorhandene Ein-/Ausgabekanal durch das Spektrometer-Terminal belegt war.

Bei der Rechnerkopplung über serielle Leitungen ist die Datenrate ein die Einsatzgebiete begrenzender Faktor. Sie liegt allerdings in einem - gemessen am geringen Hardware-Aufwand - noch akzeptablen Bereich. Es läßt sich zeigen (s. Abschn. 3.4.2.4), daß die Übertragung von 4K 20 bit-Worten in ca. 18 Sekunden möglich ist.

3.3. Hardware-Ergänzungen auf der Spektrometerseite

Für die Verbindung mit dem Labordatensystem müssen am Rechner des NMR-Spektrometers einige Ergänzungen vorgenommen werden. Hierzu gehören ein zweiter serieller Ein-/Ausgabekanal sowie die Generierung von Taktsignalen, die die Synchronisation zwischen Rechner und Interface erleichtern.

3.3.1. Das Ein-/Ausgabesystem des B-NC12

Der B-NC12 ist ein Rechner mit 20 Bit Wortlänge. Die hiermit darstellbaren Befehle lassen sich in drei Gruppen unterteilen (34):

1. arithmetische Operationen
   Diese Gruppe beinhaltet Befehle zur Addition, Komplementierung und Inkrementierung, zum Transfer zwischen Akkumulator und Speicher sowie Sprünge und Unterprogrammsprünge. Die niederwertigen zehn Bit stellen den Operandenteil der Befehle dar. Sie können entweder als binärer Zahlenwert, als Adresse des Operanden oder als Adresse eines Zeigers auf den Operanden interpretiert werden ("immediate", "direct", bzw. "indirect"-Modus).
2. Shift-, Test- und Sonderbefehle
   Die Befehle der zweiten Gruppe wirken nur auf den Akkumulator und haben weder Bezüge auf den Speicher noch beeinflussen sie externe Signale. Zu dieser Kategorie gehören verschiedene Shift-Befehle, das Prüfen von Bedingungsbits und die Stop-Anweisung.
3. Ein-/Ausgabebefehle
   Durch die Befehle dieser Gruppe wird der Datentransfer zwischen Akkumulator und ergänzenden Komponenten des Rechners durchgeführt. Es können sowohl interne Funktionen (z.B. Multiplikations-Divisionseinheit) als auch externe Geräte angesprochen werden. Ausgehend von einem Grundmuster können neue Codes zum Betrieb zusätzlicher Geräte definiert werden. Der Aufbau und die Wirkungsweise dieser Befehle werden weiter unten beschrieben.

Die Ausführung der Befehle dauert jeweils 4 µs. Eine Ausnahme bilden die indirekt adressierten Befehle der ersten Gruppe, die 6 µs benötigen.

Als Anschlußstelle für externe Schaltungen ist am B-NC12 ein E/A-Stecker vorhanden, über den auf die wichtigsten Status- und Steuersignale des Rechners zugegriffen werden kann. Insbesondere sind dort die mit den Ein-/Ausgabebefehlen zusammenhängenden Signale sowie der Akkumulator ansprechbar. Die Belegung des E/A-Steckers ist in Anhang A.1 gezeigt. Wesentlich für die Ein-/Aus-

gabe sind hiervon die Signale IOP, IOP1...3, BIR3...7 und SKIP-. Während IOP allgemein einen E/A-Befehl anzeigt, erfolgt die Geräte- und Funktionsauswahl über BIR3...7 bzw. IOP1...3. Die Zuordnung zu den Bits der E/A-Befehle ist in Anhang A.2 beschrieben. Die Signale IOP1...3 liegen nicht während der gesamten Dauer des E/A-Befehls am E/A-Stecker an, sondern sie sind zeitlich getrennte Impulse von je 500 ns Dauer (Abb. 3.1).

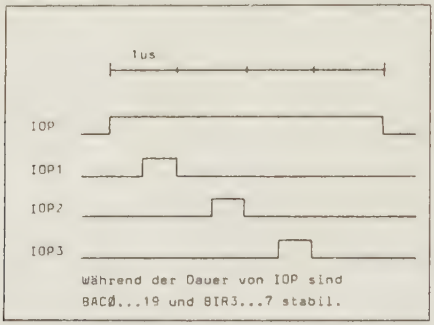


Abb. 3.1 Zeitlicher Verlauf der Signale IOP, IOP1, IOP2 und IOP3 während eines Ein-/Ausgabebefehls

Eine Interrupt-gesteuerte Datenübertragung ist im B-NC12 nicht möglich. Wenn mehrere Geräte gleichzeitig betrieben werden sollen, müssen sie unter Programmkontrolle zyklisch angesprochen werden.

3.3.2. Zusätzliche Erzeugung von Ein-/Ausgabe-Steuersignalen

Die zeitliche Aufeinanderfolge der Pulse IOP1...3 stellt eine Behinderung beim Bau eines Interfaces dar, da auf das dritte Signal gewartet werden muß, bevor die gewünschte E/A-Funktion entschlüsselt werden kann. Am E/A-Stecker vermißt man außerdem Takt- und Steuerimpulse zur Synchronisation der Interfaces mit dem Rechner.

Der B-NC12 wurde deshalb um einen Steuersignal-Generator erweitert, der diese Impulse sowie aus der Taktfrequenz des Rechners abgeleitete Frequenzen von 2 MHz bis 250 kHz erzeugt. Die

Signale wurden mit freien Polen des E/A-Steckers verbunden und stehen somit für die Steuerung von beliebigen externen Geräten zur Verfügung. Der Aufbau der Schaltung ist in Anhang A.3 gezeigt.

Ein E/A-Befehl bewirkt jetzt folgenden Signalverlauf (Abb. 3.2):

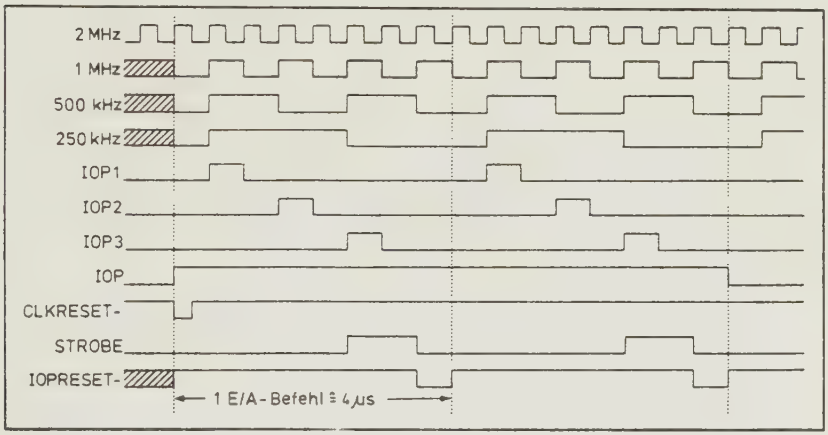


Abb. 3.2 Geänderter Signalverlauf am E/A-Stecker des B-NC12

Mit Beginn des Befehls wechselt IOP von logisch 0 auf logisch 1. Durch die steigende Flanke von IOP wird ein Puls CLKRESET- erzeugt, der die Steuersignale 1 MHz bis 250 kHz in einen definierten Anfangszustand bringt. Aus dem Muster der vier Frequenzen werden die weiteren Signale abgeleitet. Im Laufe der Bearbeitung der E/A-Anweisung werden jetzt die Impulse IOP1...3 gesendet. Sie werden im Interface zwischengepuffert und anschliessend - gesteuert durch STROBE - zur Funktionsauswahl decodiert. Das Interface hat nun alle benötigten Informationen und kann seine Arbeit beginnen. Parallel hierzu werden durch IOPRESET- die Funktionspuffer wieder gelöscht und stehen für den nächsten Befehl zur Verfügung. Falls mehrere E/A-Befehle hintereinander ausgeführt werden sollen, fehlt zwar die Triggerung durch die steigende Flanke von IOP, da das Signal zwischen den Befehlen nicht auf logisch 0 zurückgeht. Bedingt durch die konstante Ausführungszeit der Anweisungen von je 4 µs bleibt ihr zeit-

licher Zusammenhang jedoch während der gesamten Folge der Ein-/Ausgabeanweisungen erhalten.

Durch die Erweiterung des B-NC12 ist eine einfache Synchronisation zwischen Rechner und externer Schaltung möglich. Die Signale sind allgemein anwendbar und erleichtern durch ihre Taktimpulse zur Decodierung der Geräte- und Funktionskennung wesentlich den Bau der Ansteuerlogik von Interfaces.

3.3.3. Aufbau und Funktion des Interfaces für die Datenübertragung

Das Interface für die serielle Rechnerkopplung zwischen B-NC12 und PDP-11/34 ist in fünf Funktionsblöcke unterteilt (Abb. 3.3), von denen die ersten vier unverändert für andere Anwendungen übernommen werden können.

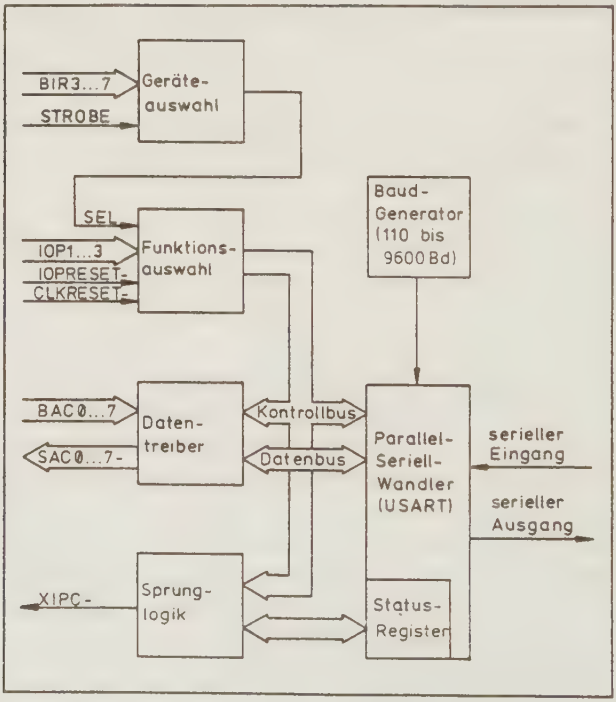


Abb. 3.3 Schematischer Aufbau des Interfaces zur Rechnerkopplung

Zur Geräteauswahl werden die Signale BIR3...7 mit der Kennung des Interfaces verglichen. Bei Übereinstimmung wird dann mit dem STROBE-Impuls des B-NC12 das Signal SEL (device select) erzeugt, das die weiteren Aktionen des Interfaces einleitet.

Die Signale IOP1...3 codieren die Aufgabe, die von der Schaltung ausgeführt werden soll. Die zeitlich nacheinander vom Rechner ausgesandten Impulse werden - unabhängig davon, für welches Interface sie gedacht sind - in drei Flipflops zwischengespeichert. Sobald das Signal SEL anzeigt, daß das Interface zur Rechnerkopplung angesprochen ist, wird durch einen 1-aus-8-Decodierer aus acht möglichen Zuständen des Zwischenspeichers der zugehörige Befehl entschlüsselt. Die Zuordnung der Impulse IOP1...3 zu den Funktionen des Interfaces ist in Tab. 3.1 gezeigt.

IOP1	IOP2	IOP3	Signalname	Funktion
0	0	0	nicht belegt	
0	0	I	WRITE-	1 Byte senden
0	I	0	READ-	1 Byte lesen
0	I	I	RESET-	Initialisieren
I	0	0	TFLAG-	Sender bereit?
I	0	I	RFLAG-	Byte empfangen?
I	I	0	ERROR-	Fehler?
I	I	I	nicht belegt	

Tab. 3.1 Zuordnung der Signale IOP1...3 zu den Funktionen des Interfaces

Die Speicher werden zu Beginn jedes E/A-Befehls und nach der Funktionsdecodierung durch die Signale CLKRESET- bzw. IOPRESET- wieder gelöscht. In Abhängigkeit vom Zustand der Statusregister können Befehle des B-NC12 übersprungen werden. Hierfür ist der Eingang SKIP- des Rechners vorgesehen. Der Sprung erfolgt jedoch nur dann zuverlässig, wenn das Signal während der Dauer von IOP1 oder IOP2 anliegt (35). In der Sprung-Logik des Interfaces kann dieses Verfahren nicht angewendet werden, da die Testfunktionen erst entschlüsselt werden

können, wenn der Zustand von IOP3 definiert ist. Statt SKIP- wird hier der Eingang XIPC- (external increment program counter) benutzt, der ebenfalls den Programmzähler inkrementiert. Ausführliche Tests haben gezeigt, daß auf diese Weise das Überspringen eines Befehls zuverlässig erreicht wird.

Die vierte Funktionsgruppe sind die Datentreiber zwischen Interface und B-NC12. Die Signale BACØ...19 und SACØ...19- können nicht direkt mit dem Interface verbunden werden. Während am Rechner getrennte Leitungen zum Lesen und Schreiben des Akkumulators benutzt werden, arbeitet das Interface mit einem gemeinsamen Datenbus zum Senden und Empfangen. Aus diesem Grund sind in den Signalweg Tri-State-Treiber eingefügt, die je nach E/A-Funktion entweder die Lese- oder die Schreibleitungen mit dem Interface verbinden, oder sie, falls kein Datentransfer erfolgen soll, sperren. Da das Schreiben in den Akkumulator mit negativer Logik erfolgt, werden durch die Treiber der Schreibleitungen zusätzlich noch die Daten invertiert. Das Interface kann nur auf die niederwertigen acht Bits des Akkumulators zugreifen, da größere Wortlängen bei der seriellen Datenübertragung nicht vorgesehen sind. Um ein komplettes Wort zu übertragen, müssen unter Programmkontrolle des B-NC12 einzelne Segmente des Wortes in die Bitpositionen Ø bis 8 geshiftet und dann byteweise übertragen werden. Entsprechendes gilt auch für den Datenempfang.

Die fünfte Funktionsgruppe besteht aus den für das Interface spezifischen Schaltungen. Die zentrale Komponente ist der synchron/asynchrone Sender/Empfänger (USART). Die bitparallel vom B-NC12 kommenden Daten werden seriell gewandelt und zur PDP-11/34 gesendet. Währenddessen werden Daten der PDP-11/34 empfangen, gewandelt und bis zur Übergabe an den B-NC12 zwischengespeichert. Der USART enthält außerdem Statusregister, die Informationen über den Betriebszustand des Senders und Empfängers sowie über eventuelle Fehler enthalten. Der USART ist mit einem Baudgenerator verbunden, durch den eine Übertragungsgeschwindigkeit von 50 bd bis 9600 bd eingestellt werden kann, sowie mit einer Schaltung, die das Interface nach dem Anlegen der Versorgungsspannung initialisiert.

Die parallelen Datenleitungen sind auf parallele 20 mA-Stromschleifen aufgebaut. Sie werden von der PDP-11/34 aktiv betrieben und sind vom Interface galvanisch durch Optokoppler getrennt. Eine Schaltskizze des Interfaces ist in Anhang A.4 gezeigt*.

3.4. Programmierung der Rechnerkopplung

Die Kopplung der beiden Rechner kann auf zwei Arten eingesetzt werden:

Im Terminal-Modus werden sämtliche Ein-/Ausgaben der Spektrometerkonsole unverändert durch den 8-MC12 geleitet, d.h. der Rechner ist transparent für die Konsole. Die Konsole vermält sich so, als wäre sie direkt an die PDP-11/34 angeschlossen. Auf diese Weise ist vom Spektrometer aus der volle Zugriff zu den Leistungen des Zentralrechners gegeben.

Im Binär-Modus werden unter Programmkontrolle beider Rechner Binärdaten zwischen 8-MC12 und PDP-11/34 ausgetauscht. Dies können entweder Daten sein (Spektren in Frequenz- oder Zeitdomäne) oder Programmode, aber auch z.B. der Textpuffer des Assemblers. Wie die Daten interpretiert werden, hängt jeweils von den Rahmenprogrammen ab, die die Übertragungsroutinen aufrufen.

3.4.1. Terminalmodus des 8-MC12

Bei der Durchschaltung der Ein-/Ausgaben des Spektrometerterminals zum Zentralrechner müssen die unterschiedlichen Datenraten beider Geräte berücksichtigt werden. Während die Leitung zwischen Spektrometer und Zentralrechner mit 9600 bd betrieben wird, ist zwischen 8-MC12 und dem Terminal nur eine Geschwindigkeit von 110 bd möglich. Für die Eingabe an den Zentralrechner ist dies ohne Bedeutung. Einerseits ist die

---

* An dieser Stelle sei meinem Kollegen Bernd Fröhlich gedankt, der durch seine Mithilfe beim Entwurf und Bau des Interfaces wesentlich zum Aufbau der Rechnerkopplung beigetragen hat.

Übertragung zwischen B-NC12 und PDP-11/34 schneller als die Terminaleingabe, und andererseits wird jedes empfangene Zeichen vom Zentralrechner als Echo wieder ausgegeben. Der Bediener des Terminals hat somit eine direkte Kontrolle über die Datenübertragung.

Zeitprobleme treten jedoch bei der Ausgabe am Zentralrechner auf einem Terminal auf, wenn dieses mit der hohen Datenrate nicht schritthalten kann. Zur Synchronisation wurde deshalb ein Steuerprogramm am B-NC12 erstellt. Vom Zentralrechner ankommende Daten werden in einem Zwischenpuffer abgelegt, bis sie vom Terminal verarbeitet werden können. Um einen Pufferüberlauf zu verhindern, wird der Ausgabestrom des Zentralrechners vor dem Erreichen der Puffergrenze angehalten und, wenn der Puffer geleert ist, wieder gestartet. Hierfür sind im Betriebssystem der PDP-11/34 die Zeichen CTRL/S (23_8) bzw. CTRL/Q (21_8) vorgesehen. Das Flußdiagramm des Programms ist in Abb. 3.4 gezeigt. Der Zentralrechner sendet mit einer Rate von 9600 bd, d.h. zur Vermeidung von Datenverlusten muß der B-NC12 pro Sekunde mindestens 960 Zeichen empfangen und verarbeiten können. Zwischen zwei Abfragen der Empfangsleitung dürfen also maximal 260 Befehle (je 4 µs) durchlaufen werden. Das hier beschriebene Programm hat eine maximale Schleifenlänge von 61 Befehlen, so daß diese Grenze deutlich unterschritten ist. Das Zeitverhalten der beiden Sendeleitungen sowie der Empfangsleitung vom Terminal ist unkritisch. Im praktischen Betrieb hat sich eine Pufferlänge von ca. 60 Worten als ausreichend erwiesen. Bei der Steuerung der Ausgabe des Zentralrechners durch die Stop- und Startzeichen CTRL/S bzw. CTRL/Q ist allerdings zu beachten, daß die Reaktion des Rechners hierauf erst mit zeitlicher Verzögerung erfolgt. Bei einer Datenrate von 9600 bd muß das Stop-Zeichen etwa 30 Worte vor dem Ende des Puffers gesendet werden, um einen Datenüberlauf sicher zu vermeiden.

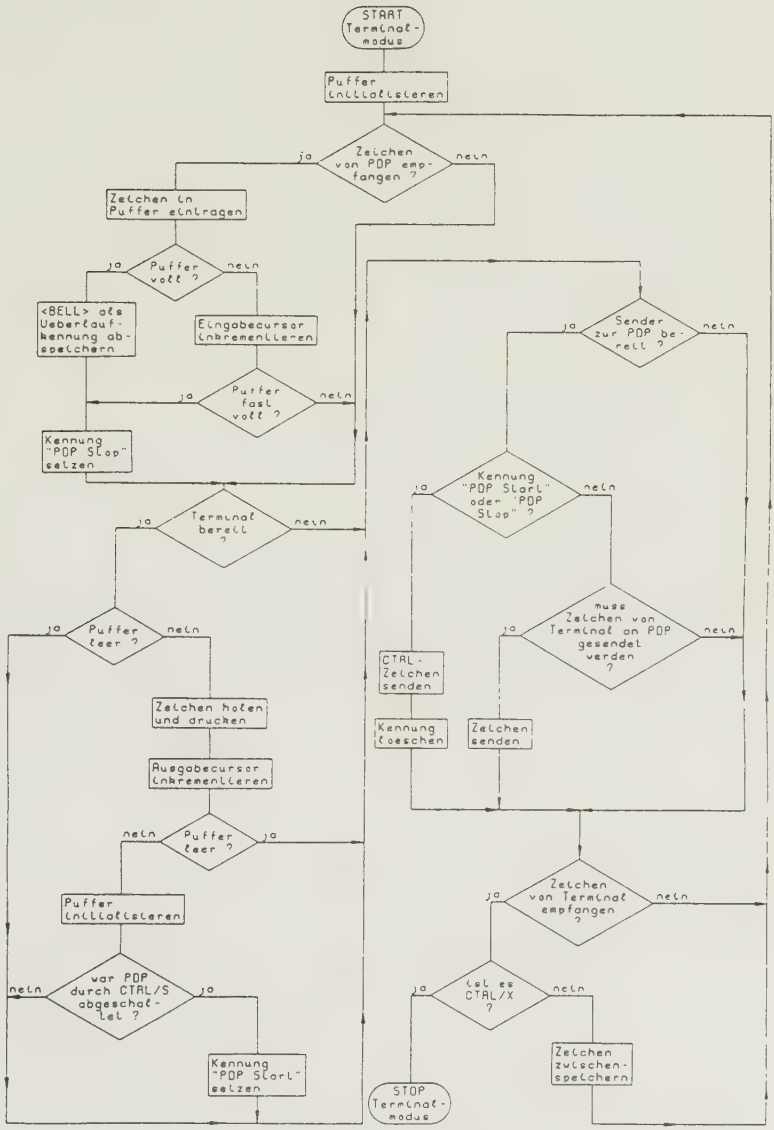


Abb. 3.4 Flußdiagramm zum Betrieb des B-NC12 im Terminal-Modus

3.4.2. Übertragung von binären Daten

3.4.2.1. Aufbau der Datenblöcke

Zur Übertragung von binären Datenblöcken müssen die 20-bit-Worte des B-NC12 in mehrere Gruppen mit maximal 8 bit Länge aufgeteilt werden. Es wäre möglich, jedes Wort durch vier ASCII-Zeichen zu codieren und in der gleichen Weise wie eine Terminaleingabe zu bearbeiten. Da dann aber nach jedem Zeichen die Empfangsquittung abgewartet werden muß, bedeutete dies eine Reduzierung des Datendurchsatzes um 50%. In Anbetracht der zu übertragenden Datenmenge (Spektren bis 16K Länge) wurde eine effektivere Methode angewendet.

Die 20-bit-Worte werden in drei Gruppen zu 8 bit (mit 4 Leerbits) aufgeteilt und blockweise zusammengefaßt. Da auch Programmcode des B-NC12 übertragen werden soll, wird generell als erstes Datum die Startadresse des Blockes gesendet. Durch die volle Ausnutzung der 8 bit können Steuerzeichen, die bei der Terminaleingabe des Ende des Satzes anzeigen, nicht erkannt werden. Stattdessen bildet ein 2 Byte langer Zeichenzähler den Kopf jedes Blockes. Als Abschluß dient eine 3 Byte lange Prüfsumme, mit der fehlerhaft übertragene Zeichen erkannt werden können (Abb.3.5).

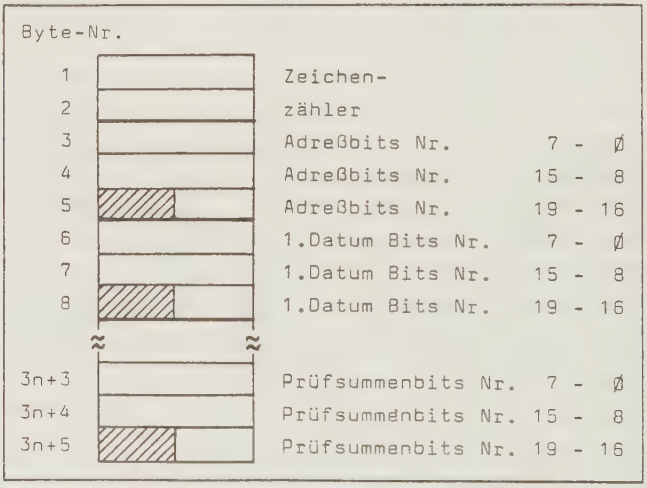


Abb. 3.5 Aufbau eines Binärdatenblockes

3.4.2.2. Sende- und Empfangsprogramme am B-NC12

Die Synchronisation beider Rechner geschieht über Steuerbytes. Durch sie werden außerdem Erfolgs- oder Fehlermeldungen ausgetauscht. Übertragungsfehler können entweder durch falsche oder durch fehlende Zeichen entstehen. Während fehlerhafte Zeichen anhand der Prüfsumme erkannt werden, läßt sich das Fehlen von Zeichen nur dadurch feststellen, daß die Übertragung eines Datenblockes nicht innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalls abgeschlossen ist ("Timeout"). Die Kontrolle hierüber wird nur durch die PDP-11/34 ausgeübt. Unvollständige Daten am B-NC12 werden dadurch erkannt, daß das Senden eines Quittungszeichens ausbleibt. Falls während der Datenübertragung ein Fehler erkannt wird, wird der gesamte Block wiederholt. Das Datenende wird durch einen Block angezeigt, der nur aus dem Zeichenzähler und der Prüfsumme besteht. Das Flußdiagramm der Sende- und Empfangsroutinen des B-NC12 (BSND2 bzw. BLKREC) ist in Abb. 3.6 gezeigt.

Vor dem Senden eines Zeichens wird immer kontrolliert, ob von der PDP-11/34 eine Timeout-Meldung eingegangen ist. In diesem Fall wird auf die mit B5 bzw. B51 bezeichneten Marken gesprungen und die Übertragung des gesamten Blockes neu gestartet.

3.4.2.3. Sende- und Empfangsprogramme der PDP-11/34

Die Sende- und Empfangsroutinen der PDP-11/34 sind im Assembler MACRO-11 geschrieben. Sie wurden jedoch so programmiert, daß sie als FORTRAN SUBROUTINEN mit den Namen BLKIN (Empfang von B-NC12) und BLKOUT (Senden an B-NC12) aufgerufen werden können. Der ein-/auszugebende Datenblock sowie der Zeichenzähler werden als Prozedurparameter übergeben. Bedingt durch das Betriebssystem der PDP-11/34 ist eine Blocklänge von maximal 255 Bytes möglich.

Die Funktion beider Unterprogramme ist die Ergänzung der in Abschn. 3.4.2.2 beschriebenen Programme BSND2 und BLKREC, sodaß hier auf eine grundlegende Beschreibung des Programmablaufes verzichtet werden kann. Zusätzlich zu den Eigenschaften

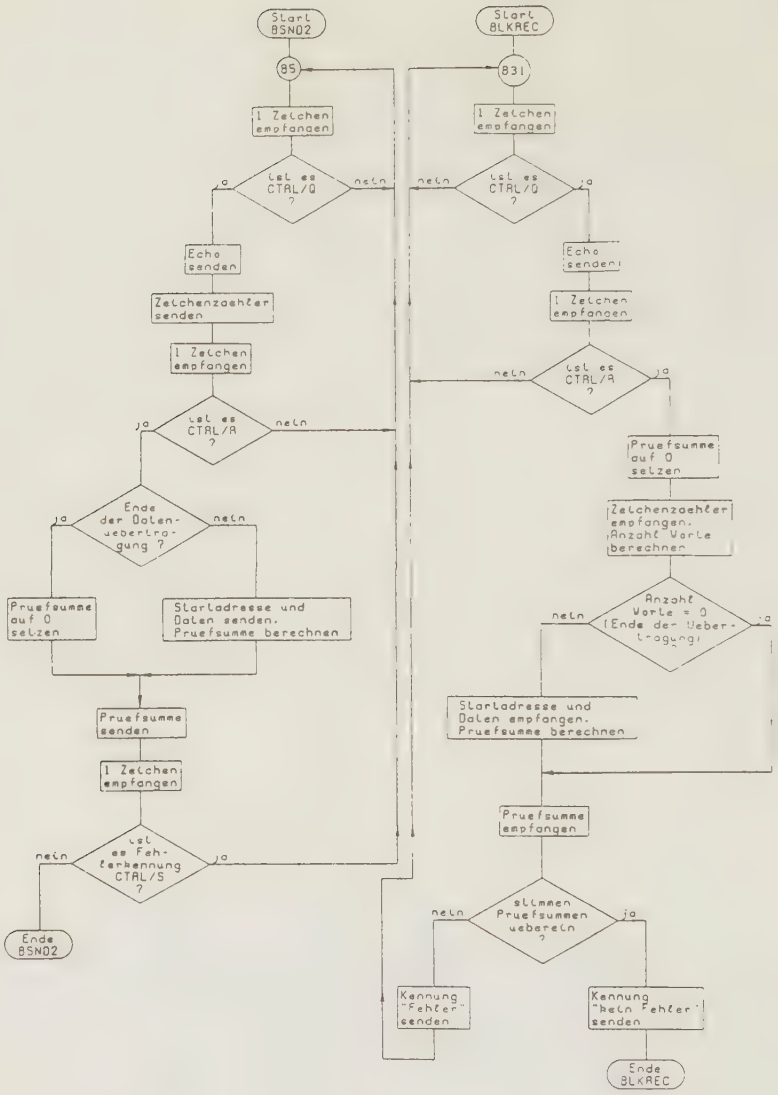


Abb. 3.6 Flußdiagramm der Sende- und Empfangsprogramme am B-NC12 (BSND2 bzw. BLKREC)

der Übertragungsroutinen des B-NC12 werden durch BLKIN und BLKOUT Timeouts während der Übertragung getestet. Unvollständige Datensätze werden erkannt und wiederholt. Als maximal erlaubte Zeit zur Beendigung eines Datentransfers sind 10 Sekunden vorgesehen. Sämtliche Übertragungsfehler können mit Angabe eines Fehlercodes protokolliert werden.

3.4.2.4. Zeitbedarf der Übertragung von Binärdaten und Fehlerhäufigkeit

Zur Ermittlung der Geschwindigkeit der Binärdatenübertragung wurden Messungen mit Datenblöcken von 4K Gesamtlänge durchgeführt, die in Gruppen von je 64 Worten unterteilt waren. Bei einer Geschwindigkeit von 9600 bd ergab sich eine mittlere Übertragungsdauer von 18 s.

Um die Fehlerhäufigkeit zu untersuchen, wurde die gesamte Protokollierung von Übertragungsfehlern samt Fehlercodes vorgesehen. Im laufenden Betrieb der Rechnerkopplung konnte bisher kein fehlerhafter Empfang von Datenblöcken festgestellt werden.

4. Programmsystem zum Betrieb der gekoppelten Rechner B-NC12 und PDP-11/34

Um die Vorteile der Rechnerkopplung ausnutzen zu können, mußte auf beiden Seiten die Software an die geänderten Anforderungen angepaßt werden. Während die NMR-spezifischen Programme (Datenerfassung, Fourier-Transformation, Phasenkorrektur) weiterhin am Spektrometer ablaufen, sollten sämtliche anderen Aufgaben (Speicherung, Auswertung etc.) an der PDP-11/34 ausgeführt werden. Hierdurch wurde eine wesentliche Entlastung des Spektrometers erreicht, da durch die Auslagerung rechenzeitintensiver Programme auf den Zentralrechner das Spektrometer nach kurzer Zeit wieder für Messungen zur Verfügung steht. Außerdem wurde die Möglichkeit eröffnet, komplexe Auswertungsalgorithmen einzusetzen (z.B. zur Parameteranpassung bei überlagerten Signalen, s. Kap. 5), die aus Speicherplatz- oder Rechenzeitgründen nicht für den Spektrometerrechner geeignet sind.

Die Programme des Zentralrechners, die während des NMR-Experimentes eine direkte Interaktion mit dem Spektrometerrechner erfordern, wurden in dem System "NMRSYS" zusammengefaßt (s. Abschn. 4.2). Getrennt hiervon existieren ergänzende Programme (Meßplanung, Auswertung, Dokumentation), die in Abschn. 4.3 beschrieben werden.

4.1. Programme am B-NC12

4.1.1. Kommando-Interpreter und Programme zur Datenübertragung

Bei der Erstellung der neuen Programme des B-NC12 wurde auf drei Gesichtspunkte besonderer Wert gelegt:

- Die bisher benutzten NMR-Programme sollen erhalten bleiben.
- Die neuen Leistungen sollen mit der gewohnten Kommando-Syntax aufrufbar sein.
- Die Rechnerkopplung muß auch funktionsfähig sein, wenn die NMR-Programme nicht geladen sind (z.B. bei Benutzung des Assemblers).

Diese drei Forderungen führten zu einer Lösung mit einem zusätzlichen Kommando-Interpreter, über den die neuen Funktionen aufgerufen werden können. Er ist im wesentlichen eine Kopie des Interpreters der NMR-Software, so daß für den Benutzer die gewohnte Befehlseingabe erhalten bleibt. Weiterhin gehören hierzu einige allgemein benötigte Unterprogramme (Zeichen lesen, Zeichen schreiben etc.), so daß auf Bezüge auf die NMR-Software verzichtet werden konnte und die neuen Programme ein autarkes System bilden.

Es wurden folgende neue Kommandos definiert (siehe auch Anhang A.2):

LK (Link)
Terminal-Modus des B-NC12 (s. Abschn. 3.4.1)

SL (Sendeliste)
Spezifizierung der zu übertragenden Adreßbereiche

SA (Startadresse)
Angabe der Startadresse eines Programms

SD (Sende Daten)
Übertragung von Datenblöcken zur PDP-11/34

ED/RN/EØ (Empfange Daten)
Empfang von Datenblöcken von der PDP-11/34

.. Sprung auf Adresse Ø

Die Unterprogramme zur Kopplung benötigen 314 Worte, zusätzlich ca. 64 Worte Pufferspeicher und Platz für eine Tabelle der zu sendenden Datenblöcke (2n+1 Worte für n getrennte Blöcke). Zusammen mit dem Kommando-Interpreter und Hilfsprogrammen werden insgesamt 744 Worte benötigt, wobei jedoch die Tabelle der zu sendenden Datenblöcke großzügig dimensioniert ist. Das gleiche gilt für die Kommando-Liste, um Platz für spätere Ergänzungen zu haben.

4.1.2. Änderungen und Ergänzungen an bestehenden Programmen

Um die Leistungen der Kopplungs-Software für andere Programme verfügbar zu machen, waren dort geringfügige Änderungen erforderlich. Im NMR-Programm wurden die Routinen zur trapezoidalen Multiplikation ersetzt durch einen Befehl, der die

Umschaltung auf den zweiten Kommando-Interpreter vornimmt ("##"). Vor der Ausführung wird geprüft, ob die Kopplungsprogramme geladen sind und ggfs. eine Fehlermeldung ausgedruckt.

Der Assembler des B-NC12 wurde um die Befehle XR, XL und XB ergänzt, die die Kommunikation mit dem Zentralrechner ermöglichen und von der Lochstreifenein- und -ausgabe unabhängig machen (siehe auch Anhang B.1):

XR (external read source text)
Einlesen von Text

XL (external list assembled code)
Ausgabe des Assemblierungsprotokolls

XB (external send binary code)
Ausgabe von Binärcode

4.1.3. Programm zur Durchführung von T_1-Messungen unter Kontrolle beider Rechner

Zur Durchführung von Experimenten zur Messung von Relaxationszeiten wurden am B-NC12 Programme geschrieben, die in Zusammenarbeit mit Programmen des Zentralrechners die weitgehend automatische Messung, Speicherung und Auswertung der Daten ermöglichen. Die Leistungen werden aufgerufen durch die Befehle (siehe auch Anhang B.1):

T1 (T_1-Messung)
Start einer T_1-Messung

ZW (Zeitwahl)
Eingabe der Wartezeiten für eine T_1-Messung

KD (Kenndaten)
Übergabe der experimentellen Parameter an die PDP-11/34

N-/N+ (Nullenergänzung nein/ja)

RD/CD (real data / complex data)
Steuerung des Umfangs der Datenübertragung

Durch die Auswertung der Spektren am Zentralrechner ist eine bessere Intensitätsbestimmung der Signale - auch bei überlagerten Linien - möglich (Kap. 5), und es kann parallel zur Auswertung bereits das Spektrum für die nächste Wartezeit gemessen werden. Die Zusammenarbeit beider Rechner

während eines T_1-Experimentes ist in Abschn. 4.2.3 genauer beschrieben. Die Programme zur T_1-Messung benötigen am B-NC12 208 Worte, sodaß zusammen mit dem Kommando-Interpreter und den Routinen zur Datenübertragung 1K Speicher belegt sind.

4.2. Programme am Zentralrechner; Programmsystem NMRSYS

4.2.1. Allgemeiner Aufbau und z.Zt. realisierte Funktionen

Die Funktionen des Zentralrechners, die eine Wechselwirkung mit dem Spektrometerrechner erfordern, wurden im Programm "NMRSYS" zusammengefaßt. Ziel bei der Programmentwicklung war, ein einfach zu benutzendes System zu erstellen, das auch von wechselnden Benutzern zu ändern und leicht um weitere Funktionen zu ergänzen ist. Die Leistungen sollten mit einer dem Benutzer des Zentralrechners gewohnten Kommando-Syntax aufgerufen werden können.

Aus diesem Grunde wurde das Programm unterteilt in einen Rahmen, der im wesentlichen nur aus der Kommando-Eingabe des Terminals die gewünschte Funktion entschlüsselt, und die einzelnen Funktionsmodule, die je nach Bedarf als Overlays zugeladen werden und die weitere Auswertung der Kommando-Eingabe und ihre Bearbeitung übernehmen.

Zur Zeit sind fünf verschiedene Funktionen implementiert, die jeweils durch ihren vierbuchstabigen Namen aufgerufen werden können:

LBIN - Laden von Binärinformation in den B-NC12
SBIN - Speichern von Binärinformation des B-NC12 im Zentralrechner
LTXT - Laden einer Textdatei des Zentralrechners in den Textpuffer des Assemblers des B-NC12
STXT - Schreiben der Ausgabe des B-NC12-Assemblers in eine Textdatei des Zentralrechners
RELX - Steuerung, Auswertung und Speicherung von Relaxationsexperimenten

Während die ersten vier Funktionen in Abschn. 4.2.2 beschrieben sind, wird auf den Modul RELX in Abschn. 4.2.3 näher eingegangen.

Die Kommando-Syntax, mit der die Leistungen angefordert werden, entspricht der des Betriebssystems RSX-11M. Neben den Dateiangaben werden auch Modifikatoren ("Switches") in der gewohnten Form ausgewertet. Der einzige Unterschied zu den Kommandos des Betriebssystems ist, daß die Programmteile nicht durch drei- sondern vierbuchstabige Namen spezifiziert werden.

Um eine elegante Möglichkeit zur Einfügung von Änderungen und Ergänzungen zu haben, wurde das System zum größten Teil in FORTRAN IV-PLUS geschrieben. Lediglich die Kerne der Datenübertragungsroutinen sowie die für die Übertragung benötigte Codierung/Decodierung der Worte wurden im Assembler MACRO-11 programmiert. Das System NMRSYS benötigt in seiner größten Ausdehnung (Aufruf von RELX) ca. 24K Worte Speicher sowie zwei Speicherbereiche für Spektren oder FIDs, deren Größe durch die zu bearbeitenden Datensätze bestimmt ist.

4.2.2. Routinen zur Datenübertragung

Zwischen B-NC12 und PDP-11/34 können zwei verschiedene Arten von Daten ausgetauscht werden: Binärinformation jeglicher Art sowie Text des B-NC12-Assemblers/Editors. Beide Modi benutzen die in Abschn. 3.4.2 beschriebenen Routinen zur blockweisen Datenübertragung BLKIN und BLKOUT, unterscheiden sich jedoch in der Bearbeitung der Daten.

a) Binär- Ein-/Ausgabe

Beim Empfang von Binärdaten des B-NC12 werden die einzelnen Binärblöcke in der Form, wie sie von der Routine BLKIN übergeben werden, samt dem Zeichenzähler in eine sequentielle, unformatierte Datei variabler Satzlänge eingetragen. Entsprechend wird beim Senden von Binärdaten an den B-NC12 die Information aus einer in dieser Form aufgebauten Datei satzweise gelesen und zur Datenübertragung an die Routine BLKOUT übergeben. Falls das Dateiende erreicht ist, wird noch eine Ende-Kennung gesendet, durch die die Datenübertragung abgeschlossen wird.

Die Programme zum Senden von Binärdaten an den B-NC12 und zum Empfang von Binärdaten vom B-NC12 werden innerhalb des Systems NMRSYS aufgerufen durch die Kommandos:

LBIN <dateiname> (lade B-NC12 binär)
bzw. SBIN <dateiname> (speichere binär) ,
wobei <dateiname> die Angabe einer Datei gemäß den Konventionen des Betriebssystems RSX-11M ist:

<name>.<ext>;<vsn>

mit <name> 1- bis 9stelliger alphanumerischer Name
<ext> 1- bis 3stellige alphanumerische Namenserganzung ("File-Extension")
<vsn> Versionsnummer (oktal)

Falls in <dateiname> keine File-Extension spezifiziert ist, wird die Voreinstellung .NIC eingesetzt. Zur Datenübertragung müssen am B-NC12 die entsprechenden Empfangs- bzw. Senderoutinen ED/RN/EØ und SD gestartet werden.

b) Text- Ein-/Ausgabe

Das Übertragen einer Textdatei an den Textpuffer des B-NC12-Assemblers geschieht, indem vom Zentralrechner die Datei gelesen und entsprechend dem am B-NC12 benötigten Format umcodiert wird. Hierbei werden Kleinbuchstaben in Großbuchstaben umgewandelt, Tabulator-Zeichen in Leerzeichen aufgelöst und ungültige ASCII-Zeichen durch Fragezeichen ersetzt. Die so vorbereitete Information wird dann mit der Routine BLKOUT in den Textpuffer des Assemblers eingetragen. Mit der Aktualisierung des Zeichenzählers des Assemblers wird die Übertragung abgeschlossen.

Das Senden von Ausgaben des Assemblers/Editors an den Zentralrechner weicht von den bisher beschriebenen Methoden etwas ab. Da die anzugebenden Texte von vornherein am B-NC12 nicht in der sonst üblichen gepackten Form (3 Zeichen pro Wort) vorliegen, wird ein Puffer aufgebaut, der pro Wort nur ein gültiges Zeichen enthält. Die Datenübertragung dauert dann zwar etwas länger als nötig, aber an beiden Rechnern wird der Aufwand für die Codierung und Decodierung der Information gespart. Die Information wird am Zentralrechner in der für Texte üblichen Form abgelegt. Die Ausgaben vom B-NC12 können entweder zur Speicherung oder weiteren Bearbeitung in Dateien abgelegt oder direkt auf Ausgabegeräte geleitet werden. Die Programme

werden aufgerufen durch die Kommandos:

LTXT <dateiname> (lade B-NC12 Text)

bzw. STXT <dateiname> (speichere Text) .

Die Voreinstellungen der File-Extensions sind .SRC für LTXT und .LST für STXT. Zur Datenübertragung müssen am B-NC12 die entsprechenden Empfangs- bzw. Sendebefehle des Assemblers XR oder XL aufgerufen werden.

4.2.3. Durchführung und Auswertung von Relaxationsexperimenten

Die Steuerung und Auswertung von Relaxationsexperimenten wird im System NMRSYS durch den Modul "RELX" durchgeführt. Dieser ist ein relativ komplexes und vielseitiges Programm, das eng mit der Software am B-NC12 zusammenarbeitet und außerdem zur Initialisierung des NMR-Experimentes auf Dateneingaben durch den Experimentator angewiesen ist. Dies ist erforderlich, weil einige wichtige Parameter (Offset, Entkopplerfrequenz, Probentemperatur) nur manuell beeinflußt werden können und nicht im Spektrometerrechner vorliegen. Im ersten Teil dieses Abschnittes soll deshalb auf die Eigenschaften des Moduls RELX eingegangen werden, während in der zweiten Hälfte der Aufruf des Programms und der Ablauf eines Relaxationsexperimentes beschrieben wird. Während des Experimentes wird auf vier Dateitypen zugegriffen. Die vier verschiedenen Dateien erhalten im Regelfall den gleichen durch die Kommando-Eingabe bestimmten Namen und werden durch die vom Programm erzeugten File-Extensions unterschieden (Tab. 4.1).

Die für die Relaxationsmessung relevanten Parameter werden in der Datei <name>.RX1 gespeichert. Dort werden nicht nur die im B-NC12 stehenden Meßparameter abgelegt (Delay-Zeit, Sweepweite, Größe des Speichers, Wartezeiten etc.), sondern auch zusätzliche Informationen wie Substanzname, Datum, Probentemperatur und andere. Die während der Fourier-Transformation der FIDs berechneten Skalierungsfaktoren der Spektren werden ebenfalls dort abgespeichert. Diese Datei wird als Klartext-Datei angelegt, damit der Benutzer sich ohne den Aufruf spezieller

Programme einen Überblick über Kenngrößen des Relaxationsexperimentes verschaffen kann.

Dateiname	Typ	Inhalt
<name>.RX1	Klartext	Meßparameter und zusätzliche Information zum Relaxationsexperiment
<name>.RX2	binär	NMR-Spektrum bei einer Wartezeit Im Laufe eines Relaxationsexperimentes werden mehrere Dateien mit fortlaufenden Versionsnummern erzeugt.
<name>.RX3	binär	Parameter der angepaßten NMR-Signale, Grenze der Anpassungsregister, Fehlercodes
<name>.LIN	Klartext	Steuerinformation zur Linienanpassung Diese Datei wird durch das Programm LINFND erzeugt (Abschn. 4.3.1).

Tab. 4.1 Verzeichnis der vom Modul RELX benutzten Dateien

Die zu verschiedenen Wartezeiten gehörenden transformierten Spektren werden in Dateien mit der Extension .RX2 gespeichert. Sie werden durch aufsteigende Versionsnummern unterschieden und liegen gemäß der in der Kenndaten-Datei gespeicherten Reihenfolge der Wartezeiten vor. Die Dateien haben den gleichen Aufbau, der auch durch den Modul SBIN (Abschn. 4.2.2) erzeugt wird. Aus ihnen werden die Spektren wieder gelesen und nach den in Kap. 5 beschriebenen Verfahren angepaßt.

Die angepaßten Parameter der NMR-Signale (Ort, Halbwertsbreite, Amplitude, Phasenwinkel, Grundlinie) werden zusammen mit den jeweils benutzten Grenzadressen des Anpassungsregisters und einem Fehlercode umformatiert in eine Datei mit der Extension .RX3 eingetragen. Sie stehen hiermit nachfolgenden Programmen (z.B. Bestimmung der Relaxationszeiten, Abschn. 4.3.2) zur Verfügung.

Die spektralen Bereiche, die zur Linienanpassung herangezogen werden, werden nicht allein durch das Auswertungsprogramm festgelegt. Aus weiter unten dargelegten Gründen (Abschn. 4.3.1) wurde es vorgezogen, die Auswahl der anzupassenden Linien, maximale Grenzen der Anpassungsintervalle und - bei mehrfacher Signalüberlagerung - die Reihenfolge der Anpassungen manuell vorzugeben. Diese Daten werden vom Programm normalerweise in einer Klartext-Datei mit der Extension .LIN erwartet. Die Speicherung der Spektren in Dateien dient nur dazu, die Daten für eine spätere Bearbeitung zur Verfügung zu haben. Zur Linienanpassung werden die Spektren aus den Dateien gelesen, vom Internformat in Real-Größen umgewandelt, auf einen Zahlenbereich von maximal $\pm 10^2$ skaliert und in den Speicher des Rechners eingetragen. Um den Programmraum des NMR-Systems nicht zu stark zu beschränken (an der PDP-11/34 sind max. 32K Adressen pro Programm erlaubt), werden die Spektren nicht in den Adreßraum des Programms, sondern in speziell erzeugte "dynamische Bereiche" (36) eingetragen. Durch die Verwendung der Memory-Management-Direktiven des Betriebssystems (37) benötigt man für einen Datenbereich beliebiger Länge nur 4K Adressen des Programms. Im Laufe der Spektrenanpassung werden zwei dynamische Bereiche benötigt (je einer für die angepaßten Lorentzlinien und für das Differenzspektrum), so daß als Programmraum noch 24K Adressen verfügbar bleiben.

Aus Platzgründen (Einrichtung von Overlays) wurde deshalb der Modul RELX in 6 Funktionsblöcke segmentiert. Im ersten Teil (RELAX1) wird der eingegebene Kommandostring entschlüsselt. Es werden eventuell Voreinstellungen eingesetzt und anschließend geprüft, ob die Dateiangaben zulässig sind und nicht bereits vorhandene Dateien gleichen Namens existieren. Anschließend (KENDAT) erfolgt das Eintragen der experimentellen Parameter in die Kenndaten-Datei. Die Daten werden aus dem B-NC12 übertragen und im Dialog mit dem Terminal ergänzt. Falls die on-line-Auswertung des Experimentes geplant ist, werden an dieser Stelle auch die zur Linienanpassung benötigten Steuerdaten eingelesen (Datei <name>.LIN).

Im Segment RELX2A werden im Bedarfsfall die für die Auswertung benötigten dynamischen Bereiche erzeugt und die Ergebnisdatei (<name>.RX3) eröffnet. Die Speicherung und Auswertung der Spektren geschieht in den Blöcken RELX2B bzw. LINFIT. Wird keine on-line-Auswertung gewünscht, werden nur die Spektren und ihre Skalierungsfaktoren vom B-NC12 empfangen und die Spektrendateien erzeugt (RELX2B), ancernfalls werden außerdem die Daten in die dynamischen Bereiche eingetragen (RELX2B) und anschließend ausgewertet (LINFIT). Das Verfahren der Linienanpassung ist in Kap. 5 beschrieben. Im Segment RELX2C wird die Abschlußbehandlung des Programms durchgeführt. Insbesondere werden hier nach Beendigung der Messung die während des Experimentes berechneten Skalierungsfaktoren der Spektren in die Kenndaten-Datei eingetragen.

Der Modul RELX kann in zwei Varianten aufgerufen werden:

1.) Die Daten werden während der Messung vom Spektrometer übernommen.

RELX <datei>[<switch>] = NC:

Als <switch> sind folgende Spezifikationen zugelassen:

/AW	- on-line-Auswertung
/LD	- Löschung der Spektrendateien nach der Auswertung
/LK	- Löschung der Kenndaten-Datei nach der Auswertung
/BR:<zahl>	- Angabe eines Startwertes für die Registerbreite bei der Linienanpassung

Die Switches und ihre Negationen werden in der gewohnten Kommando-Syntax angegeben.

Voreingestellt ist: /AW/-LD/-LK/BR:5 .

2.) Die Daten liegen bereits in Dateien des Namens <datei> vor.

RELX <auswertungsdatei>[<switch1>]=
<datei>[<switch2>]

Als <switch1> ist nur eine Angabe zu BR erlaubt.

Als <switch2> können Angaben zu LD und LK gemacht werden.

Der Ablauf eines Relaxationsexperimentes ist in Abb. 4.1 dargestellt für den Fall, daß parallel zur Messung die Spektrenauswertung erfolgen soll. Die horizontalen Doppelpfeile

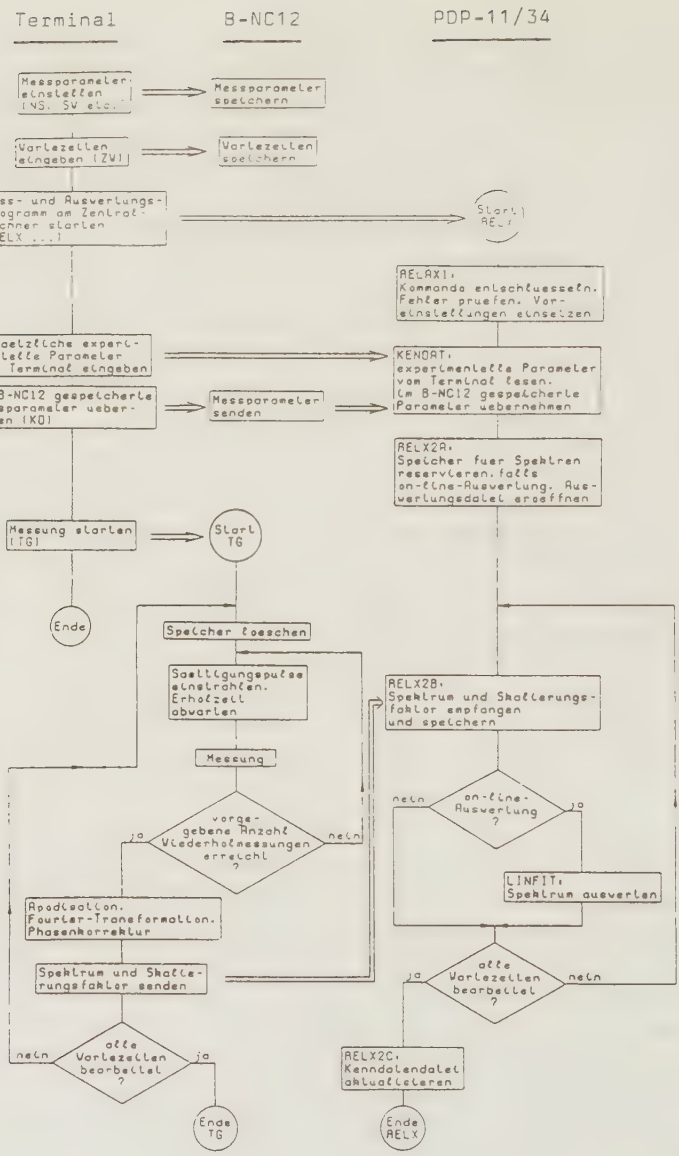


Abb. 4.1 Ablauf eines Relaxationsexperiments unter der Kontrolle von 8-NC12 und PDP-11/34

deuten hier den Start eines Programms oder eine Datenübergabe an. Ein Konsolprotokoll einer Relaxationsmessung ist in Annang B.2 gezeigt.

4.3. Ergänzende Funktionen am Zentralrechner

4.3.1. Auswahl der bei der Linienanpassung auszuwertenden Bereiche des Spektrums

Die sichere Erkennung von Signalen in einem Spektrum ist ein Problem, das nur in Fällen, in denen die Kontur der Signale (Form, Ort) vorgegeben ist, automatisch gelöst werden kann. Es existieren keine allgemeingültigen Lösungsverfahren, sondern jede Art von Spektren erfordert ein den speziellen Problemen angepaßtes Vorgehen. Die am häufigsten vorliegende Signalform ist der "Peak" mit Gauß- und/oder Lorentzcharakteristik. Hierfür existieren Standardverfahren zur Signalerkennung, die in unterschiedlichen spektroskopischen Methoden angewandt werden. Im einfachsten Fall wird der signifikante Anstieg des Meßwertes über das Grundrauschen als Signalanfang bewertet. Der Anstieg und anschließende Abfall der Meßwerte auf das Niveau des Grundrauschens werden verfolgt und der Maximalwert in diesem Intervall als Kriterium für den Ort des Signals angesehen (Abb. 4.2). Diese Methode wird im allgemeinen in den Peakerkennungsprogrammen der NMR-Spektrometer benutzt (38,39).

Die automatischen Verfahren zur Signalerkennung gehen von plausiblen Annahmen über die Struktur der Spektren aus, die einerseits von manuellen Eingriffen in die Auswertung befreien, aber andererseits auch die allgemeine Anwendbarkeit stark einschränken.

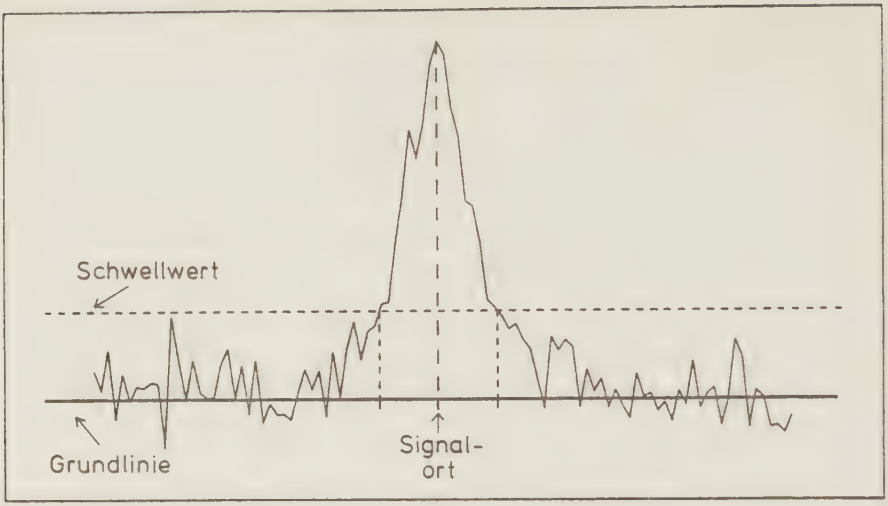


Abb. 4.2 Übliche Methode zur Peakerkennung

Im Rahmen von ^{13}C-NMR-Relaxationsmessungen können Spektren auftreten, die eine automatische Signalerkennung sehr erschweren. Bei einem umfangreichen Meßprogramm werden im allgemeinen nur wenige Messungen akkumuliert, sodaß die Spektren oft stark verrauscht sind. Weitere Probleme können auftreten durch eine schlechte Grundlinie (Schwankungen, Drift), Signalüberlagerungen, unerwünschte Lösungsmittelsignale und andere störende Effekte (Abb. 4.3). Außerdem sind durch die oft sehr schmalen Linien (wenige Datenpunkte) die Signale nur unzureichend definiert.

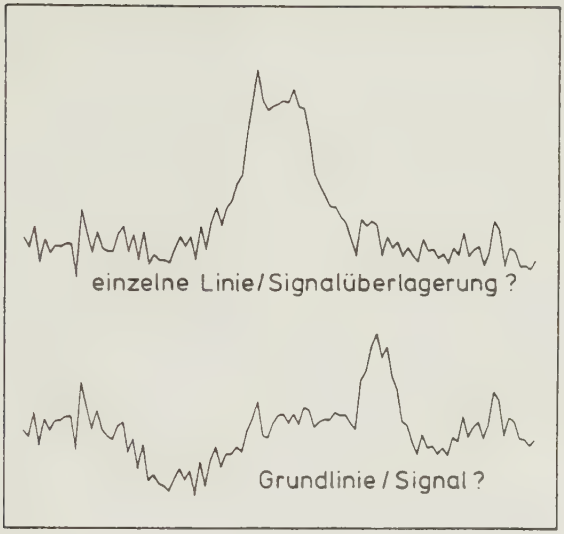


Abb. 4.3 Grenzen der automatischen Peakerkennung

Bei Puls-NMR-Experimenten werden die Daten primär als FIDs aufgenommen und anschließend durch eine Fourier-Transformation in Frequenzspektren umgerechnet. Die Spektren bestehen aus Signalen mit gemischten Absorptions- und Dispersionsanteilen, die sich wegen ihres stark variierenden Erscheinungsbildes nicht gut zur automatischen Peakerkennung eignen. Beim Vorliegen eines Signals mit starkem Dispersionsanteil werden im günstigsten Fall zwei Peaks mit gegenläufiger Amplitude links und rechts vom wahren Signalort erkannt (Abb. 4.4). Die Benutzung von Power-Spektren zur Signalerkennung würde hier zwar Abhilfe bringen, kann aber an anderer Stelle zu Problemen führen, da durch die breiteren Peaks die Auflösung stark herabgesetzt wird. Zur sicheren Peakerkennung ist es also erforderlich, die Signale in reine Absorptionssignale zu transformieren. Diese Phasenkorrektur geschieht manuell, so daß an dieser Stelle auch bei den oben genannten Peakerkennungsmethoden der Fluß der automatischen Spektrenauswertung unterbrochen ist.

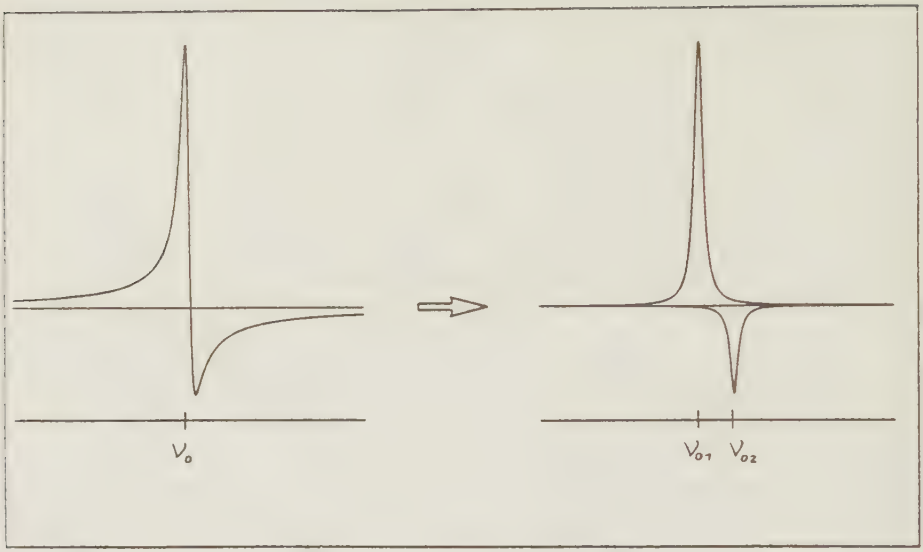


Abb. 4.4 Interpretation eines Signals mit Dispersionsanteil durch übliche Peakerkennungs-Methoden

Die Phasenkorrektur ist eine potentielle Fehlerquelle bei der Berechnung der Intensität von NMR-Signalen. Falls sie nicht korrekt durchgeführt wurde, besteht das Signal aus gemischten Absorptions- und Dispersionstermen, und die Fläche unter dem Signal erscheint zu klein.

Um die hier genannten Probleme zu umgehen, wurde deshalb ein Programm LINFND erstellt, mit dem interaktiv die Lage von NMR-Signalen definiert und Steuerinformation zur Linienanpassung angegeben werden kann. Die Information wird in einer für den Modul RELX lesbaren Form in einer Datei abgelegt. Das Programm bildet ein am Zentralrechner gespeichertes Spektrum auf einem alphanumerischen Sichtgerät* ab. Bereiche des Spektrums können vergrößert dargestellt und der Bildausschnitt beliebig verschoben werden. Weiterhin sind Angaben zur Lage

* TVI-920C, Televideo Inc., Santa Clara, California, USA

und Überlagerung von Linien möglich, die zur Spektrenauswertung benötigt werden. Hierzu werden in einer Zeile unterhalb des jeweiligen Spektrenausschnittes die maximale Ausdehnung des Intervalls, das zur Linienanpassung herangezogen werden soll, sowie seine ungefähre Lage markiert. Das Programm rechnet diese Angabe in absolute Adressen des Spektrums um und schreibt diese Daten und die Information, ob es sich um einzelne oder überlagerte Signale handelt, in eine Linienlagedatei, die dann durch den Modul RELX gelesen wird und die Auswertung der Spektren steuert.

Die Leistungen des Programms werden durch zweibuchstabige Befehle aufgerufen und eventuell durch zusätzliche Angaben ergänzt. Folgende Kommandos sind möglich:

- ZE - Normieren des Bildes
- EX - markierten Bildausschnitt dehnen
- ML - Bildausschnitt um angegebene Anzahl Spalten nach links verschieben
- MR - Bildausschnitt um angegebene Anzahl Spalten nach rechts verschieben
- LL - Bildausschnitt um halbes Bild nach links verschieben
- RR - Bildausschnitt um halbes Bild nach rechts verschieben
- IV - angegebenes Adreßintervall darstellen
- L1 - Lage einer einzelnen Lorentzlinie spezifizieren
- L2 - Lage von zwei überlagerten Lorentzlinien spezifizieren

Um eine schnelle Aktualisierung des Bildschirms zu erreichen, wurde in starkem Maße von der Cursor- und Editierfunktion des Terminals Gebrauch gemacht. Diese geräteunabhängigen Funktionen sind in einer getrennten Bibliothek untergebracht und sind leicht für Terminals mit anderen Hardware-Eigenschaften zu modifizieren.

4.3.2. Auswertung und Protokollierung von Relaxationsexperimenten

Zur weiterführenden Auswertung der Relaxationsexperimente wurde ein Programm PROT (Protokoll) erstellt, das die Berechnung der Parameter von Relaxationskurven, deren statistische Bewertung sowie die Dokumentation der Experimente durchführt. Es wertet die durch den Modul RELX erzeugte Ergebnisdatei aus, die die Linienparameter der im Relaxationsexperiment gemessenen Spektren enthält.

Die allgemeine Gleichung für den zeitlichen Verlauf der makroskopischen Magnetisierung M einer Probe nach einer Störung des thermischen Gleichgewichtes lautet

$$M = M_o(1-(1-\cos\Theta)\exp(-t/T_1)) , \qquad (4.1)$$

wobei M_o der Gleichgewichtswert der Magnetisierung und T_1 die longitudinale Relaxationszeit ist. Der Term $(1-\cos\Theta)$ gibt an, welchen Wert die Magnetisierung zum Zeitpunkt t=0 hat. Θ kann als der Winkel aufgefaßt werden, um den der Magnetisierungsvektor durch die Störung aus seiner Gleichgewichtslage gedreht worden ist. Viele der grundlegenden Verfahren zur T_1-Messung benutzen einen oder mehrere Rf-Impulse, um den Magnetisierungsvektor um einen definierten Betrag zu drehen (180^o oder 90^o). Bedingt durch verschiedene Effekte wie Abweichung von der idealen Impulsform, Inhomogenität des Magnetfeldes und andere Einflüsse ist jedoch das Einstellen eines definierten Drehwinkels im Regelfall nicht möglich (40). Abhilfe bringen hier experimentelle Techniken, die die Magnetisierung der Probe zerstören. Dies kann erreicht werden z.B. durch kurzzeitige Aufhebung der Homogenität des äußeren Magnetfeldes (41-44) oder durch Anwendung spezieller Impulsfolgen (45). In diesem Fall vereinfacht sich Gl. (4.1) zu

$$M = M_o(1-\exp(-t/T_1)) . \qquad (4.2)$$

Zur Berechnung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 wird zu verschiedenen Wartezeiten t_i die Magnetisierung M_i gemessen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Meßwerte wird anschließend T_1 berechnet. Ein hierzu häufig beschriebener Weg ist die Berechnung

von T_1 aus einer halblogarithmischen Auftragung von M_i-M_o gegen t_i, wobei angenommen wird, daß M_o exakt bekannt ist. Gerhards und Dietrich (46) haben jedoch gezeigt, daß diese Methode zu fehlerhaften Ergebnissen führen kann, und schlagen ein Verfahren vor, das beruhend auf der Methode der kleinsten Quadrate die 3 bzw. 2 Parameter der Gln. (4.1) und (4.2) iterativ berechnet. Diese Rechnung ist jedoch aufwendig und konvergiert nicht in allen Fällen. Es wurde deshalb ein Algorithmus entwickelt, der die Zahl der anzupassenden Parameter von 3 bzw. 2 auf 1 reduziert. Hierdurch können eindimensionale Anpassungsverfahren verwendet werden, deren Konvergenzverhalten unkritisch ist.

Gl. (4.1) läßt sich schreiben als

$$M = a+be^{-t/T_1} \tag{4.3}$$

mit

$$a = M_o \; ; \quad b = -M_o(1-\cos\Theta) \tag{4.4}$$

Die Parameter a, b und T_1 dieser Gleichung sind optimal bestimmt, wenn für die Magnetisierung M_i zur Zeit t_i gilt:

$$\Sigma\delta_i^2 = \Sigma(a+be^{-t_i/T_1}-M_i)^2 \stackrel{!}{=} \min \tag{4.5}$$

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die partiellen Ableitungen nach den Parametern Null sind:

$$\frac{\partial\Sigma\delta i^2}{\partial a} = 2\cdot\Sigma(a+be^{-t_i/T_1}-M_i) \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.6}$$

$$\frac{\partial\Sigma\delta i^2}{\partial b} = 2\cdot\Sigma(a+be^{-t_i/T_1}-M_i)e^{-t_i/T_1} \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.7}$$

$$\frac{\partial\Sigma\delta i^2}{\partial T_1} = 2\cdot\Sigma(a+be^{-t_i/T_1}-M_i)\,\frac{bt_i}{T_1^2}\,e^{-t_i/T_1} \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.8}$$

Aus den Gln. (4.6) und (4.7) lassen sich die optimalen Werte von a und b als Funktion von T_1 bestimmen:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n & \Sigma e^{-t_i/T_1} \\ \Sigma e^{-t_i/T_1} & \Sigma (e^{-t_i/T_1})^2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \Sigma M_i \\ \Sigma M_i e^{-t_i/T_1} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Diese Ausdrücke werden in Gl. (4.8) eingesetzt. Mit der hieraus resultierenden Gleichung wird iterativ der Wert für T_1 berechnet. Durch Einsetzen in Gln. (4.9) und (4.4) erhält man die Werte für M_o und Θ. Die Berechnung der Parameter M_o und T_1 aus Gl. (4.2) geschieht entsprechend.

Nach der Anpassung der Relaxationskurve nach Gl. (4.1) oder (4.2) prüft das Programm, ob Meßwerte signifikant vom angepaßten Kurvenverlauf abweichen. Wenn dies der Fall ist, wird die Berechnung der Parameter unter Ausschluß dieser Werte wiederholt. Anschließend werden die Vertrauensbereiche der angepaßten Parameter auf dem Signifikanzniveau von 95% berechnet. Während dieser Rechnung wird optional ein Protokoll erstellt, das neben den Resultaten der T_1-Auswertung die Versuchsparameter sowie die vollständigen Ergebnisse der Linienanpassung enthält. Weiterhin kann der Verlauf der Relaxationskurven graphisch dargestellt werden.

Die Art der Auswertung (nach Gl. (4.1) oder (4.2)) und der Umfang der Dokumentation wird durch die Eingabe eines Kommando-Strings gesteuert, der vom Programm erfragt wird. Seine allgemeine Form ist

[<protokolldatei>] [,<zeichnungsdatei>] =
<auswertungsdatei> [<switch>] [,<kenndatendatei>/KD]

Die eckigen Klammern gehören nicht zur Syntax und bedeuten, daß die hierin eingeschlossenen Angaben optional sind. Fehlen Angaben zu <protokolldatei> oder <zeichnungsdatei>, so wird die Erzeugung des Meßprotokolls bzw. der Zeichnung der Relaxationskurven unterdrückt. Falls der Name der Kenndatendatei nicht angegeben ist, wird eine Datei mit dem Namen der Auswertungsdatei und der standardmäßig vorgesehenen File-Extension und Version .RX1;2 angenommen. Die Voreinstellung der File-Extension der Auswertungsdatei ist der vom Modul RELX erzeugte Wert .RX3. Die Art der Auswertung kann neben den Angaben zu <protokolldatei> und <zeichnungsdatei> durch drei Switches gesteuert werden.

Erlaubte Angaben sind:

/MW - Auswertung mit Anpassung des Drehwinkels der Magnetisierung

/OW - Auswertung ohne Anpassung des Drehwinkels der Magnetisierung (Annahme: Drehwinkel = 90°; Sättigungsexperiment)

/AW - Auswertung der Signalamplituden, nicht der Signalintensitäten

sowie deren Negationen. Voreingestellt sind die Werte /-MW/OW/-AW. Ein Beispiel der Ausgabe des Programms PROT ist in Anhang B.3 gezeigt.

4.3.3. Berechnung der optimalen Wartezeiten in Relaxationsexperimenten

Die Messung von longitudinalen Relaxationszeiten von ^{13}C-Kernen ist wegen der geringen Empfindlichkeit ein zeitaufwendiges Experiment. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, eine sorgfältige Versuchsplanung durchzuführen. Die Bemühungen, die Relaxationszeiten möglichst genau zu bestimmen, führten zu mehreren verschiedenen Meßmethoden. Systematische Berechnungen zur optimalen Verteilung der Meßpunkte wurden jedoch nicht durchgeführt. Im Regelfall wurde der Kurvenverlauf mit einer Folge von wenigen (ca. 10) äquidistanten oder geometrisch ansteigenden Wartezeiten im Bereich von 0 bis 5 T_1 abgetastet.

Eine ausführliche Untersuchung zur Bestimmung der optimalen Anzahl und Größe der Wartezeiten erfolgte erstmals 1976 (47). Ziel der Optimierung war, den in einer vorgegebenen Meßzeit erreichbaren Variationskoeffizienten von T_1 zu minimieren. Der den Rechnungen zugrundeliegende Formalismus ist auf alle Methoden zur T_1-Messung anwendbar. In späteren Arbeiten (48, 49) wurde unabhängig hiervon eine Untersuchung zur Optimierung von T_1-Messungen durchgeführt. Die Autoren beschränken sich jedoch auf Experimente, in denen der Anfangswert der Magnetisierung als bekannt vorausgesetzt wird (0 = const; nur Berechnung von M_o und T_1), und legen sich auf geometrische Folgen von Wartezeiten fest.

Die Forderung nach einem funktionalen Zusammenhang zwischen den Wartezeiten beschränkt die Optimierungsmöglichkeiten wesentlich. Es wurde deshalb ein Programm TWOPTI erstellt, das ausgehend von den experimentellen Rahmenbedingungen (Schätzung der T_1-Werte der zu untersuchenden Probe, Anzahl der Meßpunkte, geplante Gesamtmeßzeit, Sweepweite etc.) einen Satz von Wartezeiten berechnet, so daß der Variationskoeffizient der am ungenauesten zu messenden Relaxationszeit (größtes T_1/M_o-Verhältnis) minimal wird. Die Rechnungen werden für die im Rahmen dieser Arbeit benutzten APS-Methode (45) durchgeführt, sind aber leicht für andere Verfahren zu modifizieren.

Es läßt sich zeigen (47), daß sich der Variationskoeffizient V_{T_1} einer Relaxationszeit berechnen läßt aus

$$V_{T_1} = s \cdot \frac{T_1}{M_o} \cdot \sqrt{\frac{\Sigma(1-r^{t_i})^2}{N}} \qquad (4.10)$$

mit

$$N = \Sigma(t_i r^{t_i})^2 \Sigma(1-r^{t_i})^2 - (\Sigma t_i r^{t_i}(1-r^{t_i}))^2 \qquad (4.11)$$

und

$$r = \exp(-1/T_1) \qquad (4.12)$$

Der Faktor s in Gl. (4.10) gibt die Reststreuung der angepaßten Relaxationskurve an. Diese ist eine Funktion der Anzahl der Akkumulationen n_s, die ihrerseits bei einer vorgegebenen Gesamtmeßzeit t_{ges} durch Gl. (4.13) bestimmt ist.

$$t_{ges} = n_e t_c + n_s \Sigma t_i + n_e n_s (t_{prep} + t_{aq}) \qquad (4.13)$$

n_e ist die Anzahl der Meßpunkte und t_c die Zeit zur Bearbeitung der für eine Wartezeit t_i akkumulierten Daten. t_{prep} und t_{aq} geben die Zeit an, die benötigt wird, um für jede einzelne Messung den Anfangszustand einzustellen bzw. die Messung durchzuführen.

Wegen der frei wählbaren Wartezeiten t_i und ihres komplexen Zusammenhangs mit V_{T_1} erscheint eine geschlossene Lösung des Optimierungsproblems nicht möglich. Aus diesem Grunde wird die günstigste Verteilung der Meßpunkte mit einer random-search-Methode ermittelt.

Es wird hierbei von der Erfahrung ausgegangen, daß die optimalen Wartezeiten zwei Gruppen bei ca. 0.5 T_1 und 5 T_1 bilden. Die Verteilung der Wartezeiten auf die beiden Gruppen wird berechnet und dient als Ausgangspunkt für die weitere Optimierung. Es hat sich in der Praxis gezeigt, daß für die normalerweise vorkommenden Relaxationszeiten die Rechnung beendet werden kann, wenn die Wartezeiten auf 0.1 s genau bestimmt worden sind.

Das Programm TWOPTI liefert als Ergebnis die optimierten Wartezeiten, die in der vorgegebenen Gesamtmeßzeit möglichen Akkumulationen sowie eine Abschätzung des Verhältnisses der Variationskoeffizienten der Relaxationszeiten der untersuchten Probe.

5. Anpassung von Lorentzkontur-Parametern

5.1. Überblick über Verfahren zur Lorentzlinienanpassung

Bei der Messung von NMR-Spektren mit einem Puls-Spektrometer wird die Information primär als FID gespeichert. Aus diesem wird durch Fourier-Transformation das Spektrum erzeugt, das aus Absorptions- und Dispersionskomponenten der Signale zusammengesetzt ist. Durch eine rechnerische Phasenkorrektur läßt sich das Spektrum in ein Absorptions- und ein Dispersionsspektrum separieren. Die Signalformen in den Teilspektren lassen sich durch die Gln. (5.1) und (5.2) beschreiben.

Absorption:
$$Y_A(\nu) = \frac{A \cdot B^2}{B^2+(\nu_o-\nu)^2} \qquad (5.1)$$

Dispersion:
$$Y_D(\nu) = \frac{A \cdot B(\nu_o-\nu)}{B^2+(\nu_o-\nu)^2} \qquad (5.2)$$

Meistens ist nur das Absorptionssignal von Interesse. Es hat die Form einer Lorentzlinie mit der Maximalamplitude A, der Halbwertsbreite 2B und dem Linienzentrum ν_o. Die Fläche unter dem Absorptionssignal ist proportional zur Zahl der das Signal erzeugenden Atome, während das Integral des Dispersionssignals Null ist (Abb. 5.1).

Voraussetzung für eine quantitative Interpretation von NMR-Spektren ist die Kenntnis der Linienparameter ν_o, A und B und der Intensität (als Produkt $A \cdot B \cdot \pi$). Zuverlässige Werte hierfür können nur erhalten werden, wenn nach einem mathematischen Verfahren die Parameter einer Lorentzfunktion so bestimmt werden, daß die Lage der Meßpunkte optimal beschrieben wird. Das Gütekriterium für die Anpassung ist die Summe der Quadrate der Differenzen zwischen Meßpunkten und Funktionswerten, die bei optimaler Parameteranpassung minimal ist (Methode der kleinsten Quadrate). Die direkte Berechnung der Parameter einer Lorentzfunktion ist nicht möglich, sondern es müssen iterative Lösungsverfahren benutzt werden.

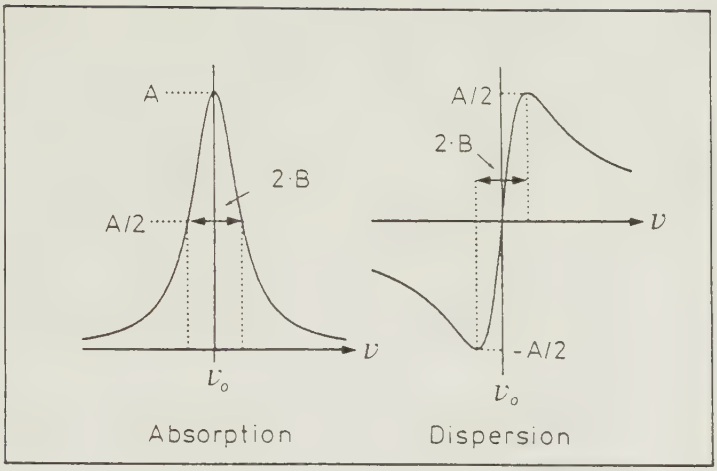


Abb. 5.1 Absorptions- und Dispersionsmodus eines lorentzförmigen NMR-Signals. ν_0: Resonanzfrequenz, A: Maximalamplitude , B: halbe Halbwertsbreite

Zur Anpassung von Linienparametern wurden auf vielen Gebieten der Spektroskopie Arbeiten geleistet (50, 51, 52, 53 u. Ref.). Umfangreiche Untersuchungen von Linienformen und Vergleiche verschiedener iterativer Verfahren zur Parameterberechnung wurden von Seshadri und Jones (54) bzw. Pitha und Jones (53) durchgeführt, die auch eine Sammlung von Computerprogrammen hierzu veröffentlichten (55). Diese Iterationsverfahren sind in der Lage, auch Überlagerungen von mehreren Linien anzupassen. Ihr Nachteil ist jedoch der große Speicherbedarf und - bedingt durch die Iteration - die lange Rechenzeit, die den Einsatz in Spektrometerrechnern bisher nicht sinnvoll erscheinen läßt.

Jones und Mitarbeiter (50) sowie Mukoyama (51) gelangen zu einfacher berechenbaren Ausdrücken, indem sie das System invertieren:

$$\frac{1}{Y_A} = \frac{B^2+(\nu_0-\nu)^2}{A\cdot B^2} \qquad (5.3.a)$$

$$\frac{1}{Y_A} = \frac{1}{A \cdot B^2}\nu^2 - \frac{2\,\nu_o}{A \cdot B^2}\nu + \frac{B^2+\nu_o^2}{A \cdot B^2} \qquad (5.3.b)$$

Aus der Lorentzfunktion wird somit die quadratische Gleichung (5.3.b), deren Koeffizienten nach Standardverfahren (56) berechnet werden können. Diese Methode arbeitet sehr schnell, da die Bestimmungsgleichungen für die Linienparameter geschlossen lösbar sind. Diesem Vorteil steht jedoch ein wesentlicher Nachteil gegenüber: Bedingt durch die Invertierung werden die Abweichungen δ_i der Meßpunkte vom Kurvenverlauf nicht mehr gleich gewichtet. Speziell Meßpunkte an den Signalflanken, deren Werte um Null streuen, werden durch diese Transformation auf den Zahlenbereich von $-\infty$ bis $+\infty$ abgebildet (Abb. 5.2). Dieses Verfahren ist nur geeignet, um den Linienort ν_o zu bestimmen (die Achsensymmetrie des Systems bleibt erhalten); die Linienbreite und -amplitude können nur in grober Näherung berechnet werden.

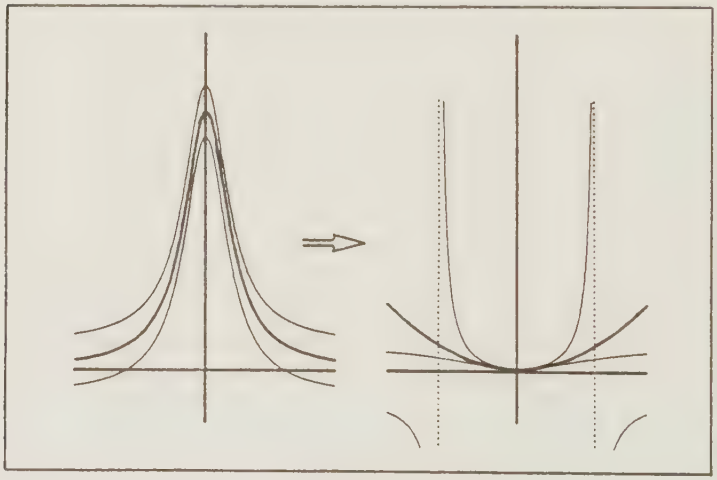


Abb. 5.2 Transformation einer verrauschten Lorentzlinie durch die Verfahren von Jones et al. und Mukoyama (Inversion). ——: unverrauschtes Signal; ——: Einhüllende des verrauschten Signals

Dieser Nachteil wurde von Dietrich und Gerhards (57) zum Anlaß genommen, eine andere Transformation vorzuschlagen. Sie multiplizieren Gl. (5.1) mit $(B^2+(\nu_o-\nu)^2)$ und erhalten so eine Funktion, deren Koeffizienten ebenfalls nichtiterativ berechnet werden können:

$$Y\cdot(B^2+(\nu_o-\nu)^2) = A\cdot B^2 \qquad (5.4.a)$$

$$(B^2+\nu_o^2)Y-2\nu_o\nu Y+\nu^2 Y-A\cdot B^2 = 0 \qquad (5.4.b)$$

Bedingt durch diese Umformung werden wie bei dem oben beschriebenen Verfahren nach Gl. (5.3.b) die Fehler der Meßwerte an verschiedenen Stellen der Lorentzkurve unterschiedlich stark gewichtet, aber die Effekte sind hier deutlich kleiner, wie aus Abb. 5.3 ersichtlich ist. Die Autoren berechnen aus den angepaßten Parametern der Kurve die Gewichtsfunktion

$$p(\nu) = 1/(B^2+(\nu_o-\nu)^2)^2 \ , \qquad (5.5)$$

die in einer zweiten Rechnung die unterschiedliche Gewichtung kompensieren soll. Dieser Vorgang kann mehrmals wiederholt werden, aber in der Praxis ändern sich die Parameter nach einmaliger Berechnung der Gewichtsfunktion nicht mehr wesentlich.

Dietrich (58) erkannte, daß diese Methode auch bei komplizierteren Linienformen zum Erfolg führen kann. Er regte an, auch Signale mit Absorptions- und Dispersionsanteil und einer konstanten Grundlinie (Gl. 5.6) sowie Überlagerungen von zwei Signalen dieser Art (Gl. 5.7) auf ähnliche Weise anzupassen.

$$Y = \frac{A\cdot B^2\cos\phi + A\cdot B(\nu_o-\nu)\sin\phi}{B^2+(\nu_o-\nu)^2} + G \qquad (5.6)$$

$$Y = \sum_{j=1}^{2} \frac{A_j B_j^2\cos\phi_j + A_j B_j(\nu_{oj}-\nu)\sin\phi_j}{B_j^2+(\nu_{oj}-\nu)^2} + G \qquad (5.7)$$

$\cos\phi$ und $\sin\phi$ in Gl. (5.6) und (5.7) geben an, wie groß der Absorptions- bzw. Dispersionsanteil des Signals ist. In beiden Fällen resultiert nach der Multiplikation mit dem Nenner eine Funktion, deren Koeffizienten durch Lösung eines linearen Gleichungssystems berechnet werden können (s.Abschn. 5.2 und 5.5).

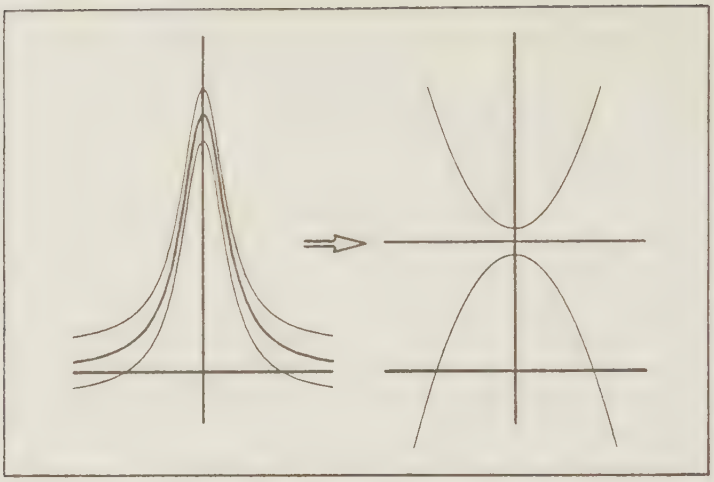


Abb. 5.3 Transformation einer verrauschten Lorentzlinie durch das Verfahren von Dietrich und Gerhards (Multiplikation mit Nennerfunktion). ——— : unverrauschtes Signal; ——— : Einhüllende des verrauschten Signals

Die hier vorgestellten Verfahren, die auf der Multiplikation mit den Nennerfunktionen beruhen, arbeiten sehr schnell. Bei wenig verrauschten Signalen sind die Resultate zufriedenstellend, aber bei schlechten Signal/Rausch-Verhältnissen treten signifikante Abweichungen von den optimalen Parametern auf, sodaß die Verfahren in dieser Form nur begrenzt anwendbar sind. Die Gründe für diese Abweichungen und ihre Korrektur werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

5.2. Anpassung von NMR-Signalen mit Absorptions- und Dispersionsanteilen durch ein schnelles Fehlerausgleichsverfahren

5.2.1. Nichtiterative Berechnung der Linienparameter

Ein NMR-Signal, das durch die Fourier-Transformation eines FIDs erhalten wurde, setzt sich aus drei Komponenten zusammen: einem Absorptionsanteil, einem Dispersionsanteil und einem Grundniveau, das in der Regel wegen der kleinen Linienbreite als konstant angesehen werden kann:

$$Y = \underbrace{\frac{A \cdot B^2}{B^2+(\nu_o-\nu)^2}\cos\phi}_{\text{(Absorption)}} + \underbrace{\frac{A \cdot B(\nu_o-\nu)}{B^2+(\nu_o-\nu)^2}\sin\phi}_{\text{(Dispersion)}} + \underbrace{G}_{\text{(Grundlinie)}} \qquad (5.6)$$

Das Erscheinungsbild des Signals wird durch den Phasenwinkel ϕ festgelegt, der bestimmt, wie groß der Absorptions- und Dispersionsanteil ist. Zur Auswertung von NMR-Signalen mußte bisher das Absorptionssignal vom Dispersionssignal und der Grundlinie getrennt werden. Die Phasenkorrektur wird hierbei manuell durchgeführt, d.h. die Phasenwinkel werden solange variiert, bis das NMR-Signal wie ein reines Absorptionssignal aussieht. Diese Prozedur ist eine potentielle Fehlerquelle, wenn die Signalintensitäten gemessen werden sollen. Die Intensität reagiert empfindlich auf etwa vorhandene Dispersionsanteile, die - besonders bei verrauschten Spektren - bei einer manuellen Phasenkorrektur nie ganz ausgeschlossen werden können.

Im folgenden wird ein Verfahren vorgestellt, das es erlaubt, sämtliche Parameter eines NMR-Signals nach Gl. (5.6) anzupassen, ohne vorher eine Grundlinienkorrektur und Phasenkorrektur durchzuführen. Hierdurch kann auch bei dispersionsbehafteten Linien aus den angepaßten Parametern die Intensität des Absorptionssignals berechnet werden.

Nach einem Vorschlag von Dietrich (58) und analog zu dem Verfahren in (57) wird Gl. (5.6) umgeformt:

$$Y(B^2+(\nu_o-\nu)^2) = AB^2\cos\phi+AB(\nu_o-\nu)\sin\phi+G(B^2+(\nu_o-\nu)^2) \qquad (5.8)$$

Mit

$$a = B^2+\nu_o^2 \tag{5.9}$$

$$b = -2\nu_o \tag{5.10}$$

$$c = B^2 A\cos\phi+A\cdot B\nu_o\sin\phi+(B^2+\nu_o^2)G \tag{5.11}$$

$$d = -AB\sin\phi-2\nu_o G \tag{5.12}$$

$$e = G \tag{5.13}$$

erhält man

$$aY+b\nu Y+\nu^2 Y = c+d\nu+e\nu^2 \tag{5.14}$$

Für verrauschte Meßwerte y_i bei der Frequenz ν_i wird diese Gleichung in der Regel nicht erfüllt sein, sondern die rechte und linke Seite differieren um den Wert Δ_i.

$$ay_i+b\nu_i y_i+\nu_i^2 y_i-c-d\nu_i+e\nu_i^2 = \Delta_i \tag{5.15}$$

Zur optimalen Anpassung der Parameter muß die Summe der Abweichungsquadrate $\Sigma\Delta_i^2$ minimiert werden:

$$\Sigma\Delta^2 = \Sigma(ay+b\nu y+\nu^2 y-c-d\nu-e\nu^2)^2 \stackrel{!}{=} \min \tag{5.16}$$

Die Summation erstreckt sich hier und im folgenden über alle zur Anpassung benutzten Meßpunkte. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn alle partiellen Ableitungen $\partial\Sigma\Delta^2/\partial par$ der Gl. (5.16) Null sind. Hieraus ergibt sich das Normalgleichungssystem (5.17), aus dem die Parameter a bis e berechnet werden können.

$$\begin{pmatrix} \Sigma y^2 & \Sigma\nu y^2 & -\Sigma y & -\Sigma\nu y & \Sigma\nu^2 y \\ \Sigma\nu y^2 & \Sigma\nu^2 y^2 & -\Sigma\nu y & -\Sigma\nu^2 y & -\Sigma\nu^3 y \\ -\Sigma y & -\Sigma\nu y & \Sigma 1 & \Sigma\nu & \Sigma\nu^2 \\ -\Sigma\nu y & -\Sigma\nu^2 y & \Sigma\nu & \Sigma\nu^2 & \Sigma\nu^3 \\ -\Sigma\nu^2 y & -\Sigma\nu^3 y & \Sigma\nu^2 & \Sigma\nu^3 & \Sigma\nu^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Sigma\nu^2 y^2 \\ -\Sigma\nu^3 y^2 \\ \Sigma\nu^2 y \\ \Sigma\nu^3 y \\ \Sigma\nu^4 y \end{pmatrix} \tag{5.17}$$

Aus den Größen a bis e lassen sich mit den Gln. (5.9) bis (5.13) die Parameter A, B, ν_o, ϕ und G des NMR-Signals nach Gl. (5.7) berechnen. Für eine genauere Beschreibung des Rechenvorganges wird auf Anhang C.1 verwiesen.

Bei dieser Parameteranpassung werden aus den gleichen Gründen wie bei dem in Abschn. 5.1 beschriebenen Verfahren von Dietrich und Gerhards die Abweichungen δ_i der Meßwerte von der angepaßten Kurve unterschiedlich stark gewichtet. Da die Ausgangsgleichung (5.7) vor weiteren Rechnungen mit dem Nenner $(B^2+(\nu_o-\nu)^2)$ multipliziert wird, wird nicht die Summe der Abweichungsquadrate $\Sigma\delta_i$, sondern der Ausdruck

$$\Sigma\Delta_i^2 = \Sigma[\delta_i(B^2+(\nu_o-\nu_i)^2)]^2 \qquad (5.18)$$

minimiert. Das Gewicht der einzelnen Abweichungen ist also abhängig von der Lage der Meßpunkte, wobei die Werte an den Signalflanken am stärksten berücksichtigt werden. Zur Kompensation dieses Effektes kann aus den Parametern B und ν_o der ersten Anpassung eine Gewichtsfunktion $p(\nu)$ berechnet werden,

$$p(\nu) = 1/(B^2+(\nu_o-\nu)^2)^2 \qquad (5.19)$$

mit der in einer folgenden Anpassung alle Summanden des Gleichungssystems (5.17) gewichtet werden. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis die errechneten Parameter B und ν_o ausreichend stabil sind. Die Parameter A, ϕ und G haben keinen Einfluß auf die Gewichtsfunktion. Umfangreiche Rechnungen haben gezeigt, daß in der Regel nach drei bis vier Zyklen keine wesentlichen Änderungen in den Parametern mehr auftreten.

5.2.2. Systematische Abweichungen von der optimalen Anpassung bei schlechten Signal/Rausch-Verhältnissen

Die nichtiterativen Verfahren zur Anpassung von NMR-Signalen haben - bedingt durch die Transformation - die Eigenschaft, die Fehler der Meßwerte verschieden zu gewichten.

Bei dem Verfahren von Dietrich und Gerhards (57) und seinen hier beschriebenen Erweiterungen kommt aber ein weitergehender Einfluß der Transformation zum Tragen, der bisher noch nicht beachtet wurde. Durch ihn werden systematische Fehler in den angepaßten Parametern hervorgerufen. Bei wenig verrauschten Signalen sind die Abweichungen unwesentlich; bei schlechten Signal/Rausch-Verhältnissen können jedoch systematische Fehler von 10%

und mehr auftreten. Zur Verdeutlichung dieses Effektes wurden mit dem oben (Abschn. 5.2.1) beschriebenen Verfahren die Parameter eines synthetischen Datensatzes angepaßt. Der Datensatz beschreibt eine unverrauschte Lorentzlinie. Lediglich an zwei Punkten symmetrisch zum Linienzentrum wurden die Funktionswerte durch je zwei Daten ersetzt, die um gleiche Beträge Δ größer oder kleiner als der Funktionswert waren (Abb. 5.4).

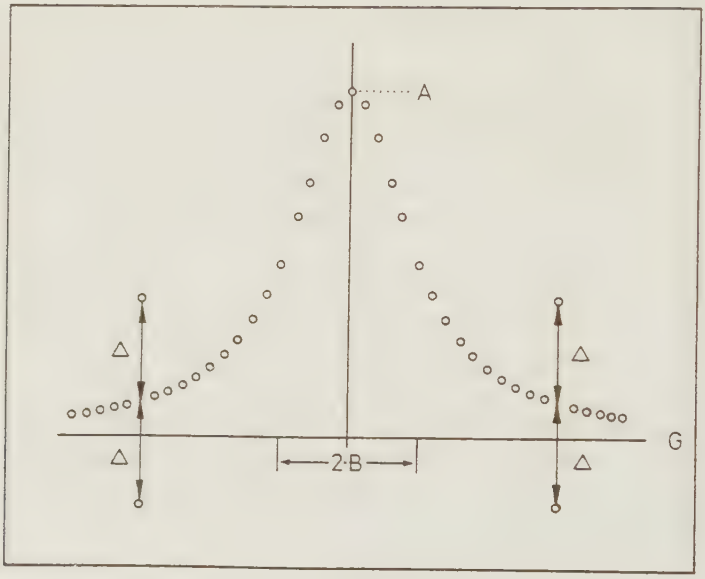


Abb. 5.4 Testdaten zum Beweis des Auftretens systematischer Abweichungen von den korrekten Werten bei nach Abschnitt 5.2.1 berechneten Linienparametern.
o: Lage der Testdaten ; Δ: Betrag der Abweichungen von der Lorentzkurve

Bedingt durch die Symmetrie der Änderungen müssen die angepaßten Parameter mit denen der unverrauschten Lorentzlinie identisch sein. Rechnungen, die für verschiedene Werte durchgeführt wurden, zeigen jedoch, daß dies nicht der Fall ist (Abb. 5.5).

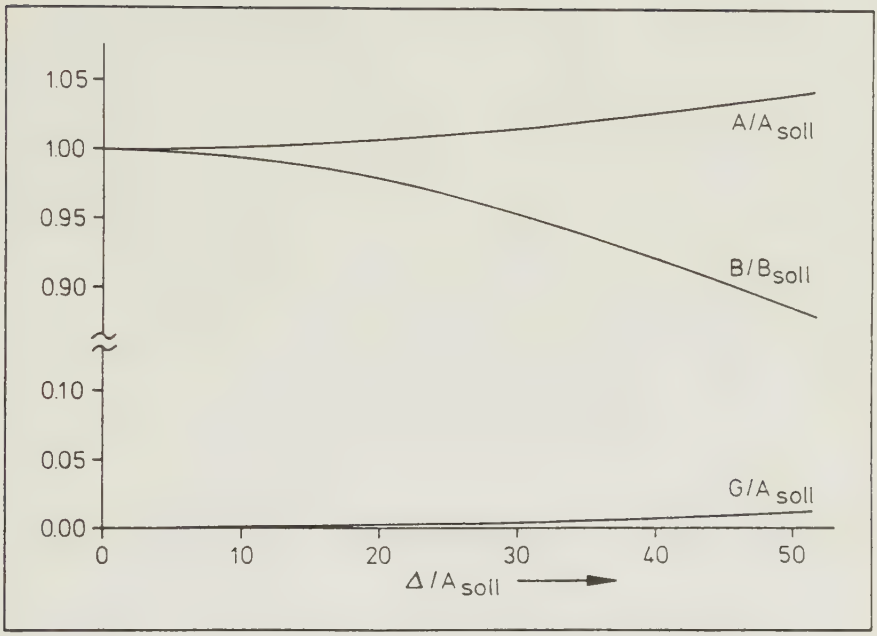


Abb. 5.5 Anpassungsfehler des Verfahrens nach Abschn. 5.2.1 (Testdaten aus Abb. 5.4)

Um das Auftreten dieser Abweichungen zu erklären, muß das Gleichungssystem zur Berechnung der optimalen Parameter betrachtet werden (Gl. 5.17). In diesen Gleichungen treten Summen der Form $\Sigma v_i \cap y_i^2$ auf. Falls die Meßwerte y_i nicht fehlerbehaftet sind, sind sie mit den Funktionswerten Y_i der anzupassenden Funktion identisch, und die Lösungen der Gleichung (5.17) führen zu den vorgegebenen Parametern der Lorentzfunktion. Sind die Meßwerte fehlerbenaftet, so gehen die Fehler δ_i in die Summation ein:

$$\Sigma v_i \cap y_i^2 = \Sigma v_i \cap (Y_i+\delta_i)^2 = \Sigma v_i \cap Y_i + 2\Sigma v_i \cap Y_i \delta_i + \Sigma v_i \cap \delta_i^2 \qquad (5.20)$$

Die δ_i sind zufällige Größen mit dem Mittelwert 0 (zufälliges Rauschen). Folglich werden die Summen $\Sigma v_i \cap Y_i \delta_i$ auch vernachlässigbar klein. Da δ_i^2 aber immer eine positive Größe ist, können Summenden der Form $\Sigma v_i \cap \delta_i^2$ nicht vernachlässigt werden.

Sie bewirken, daß $\Sigma v_i {}^n y_i{}^2 \geq \Sigma v_i {}^n Y_i{}^2$ ist und somit systematische Abweichungen von den optimalen Parametern auftreten.

Da die systematischen Fehler nur durch die quadratischen Summanden hervorgerufen werden, sind sie in erster Näherung vernachlässigbar. Bei guten Signal/Rausch-Verhältnissen kann das Anpassungsverfahren also ohne Änderungen angewandt werden. Als Anhaltspunkt kann gelten, daß die Halbwertsbreite B als am stärksten beeinflußter Parameter um weniger als 2% vom wahren Wert abweicht, wenn das Rauschen kleiner als 3% der Maximalamplitude A des Signals ist (s. Abschn. 5.2.3). Bei größeren Rauschamplituden sollte jedoch eine Korrektur der Parameter A, B und G erfolgen. Die Parameter ν_o und ϕ brauchen nicht korrigiert zu werden, da sie in der Regel keine signifikanten Abweichungen von den Sollwerten zeigen.

5.2.3. Ermittlung von Korrekturfunktionen zur Berechnung von verbesserten Linienparametern

Das oben beschriebene Verfahren zur Linienanpassung ist wegen seines geringen Platzbedarfes und seiner nichtiterativen Arbeitsweise gut zum Einsatz in Spektrometerrechnern geeignet. Seine Anwendbarkeit wird aber dadurch eingeschränkt, daß es nur bei grossen Signal/Rausch-Verhältnissen brauchbare Ergebnisse liefert, bei großen Rauschamplituden aber systematisch von der optimalen Anpassung abweicht. Um das Verfahren bei vergleichbarem Speicher- und Zeitbedarf allgemein einsetzen zu können, wurden deshalb empirische Funktionen ermittelt, die die berechneten Parameter korrigieren. Hierzu wurden für unterschiedliche Linienparameter und Signal/Rausch-Verhältnisse Anpassungen durchgeführt, deren Ergebnisse als Grundlage zur Berechnung von Korrekturfunktionen dienten. Für jeden Parametersatz wurden 300 Anpassungen berechnet. Voruntersuchungen haben gezeigt, daß sich die Mittelwerte und Reststreuungen der angepaßten Parameter bei einer größeren Zahl von Anpassungen nicht mehr wesentlich ändern.

Die Berechnung der Korrekturfunktionen erfordert im Prinzip, daß sämtliche Linienparameter (ν_o, A, B, ϕ, G) sowie das Rauschen σ über einen sinnvollen Zahlenbereich variiert werden und für jeden Parametersatz die Anpassungen durchgeführt werden. Da

dieser Rechenaufwand nicht vertretbar ist, wurde die Zahl der zu variierenden Parameter reduziert. Rechnungen mit verschiedenen Parametersätzen zeigten, daß der Linienort ν_o immer richtig berechnet wird und keinen Einfluß auf die Fehler der restlichen Parameter hat. Ebenso beeinflussen die Werte von Phasenwinkel ϕ und Grundlinie G nicht die Abweichungen der übrigen Parameter. Diese Ergebnisse wurden statistisch abgesichert (F-Test, 99%-Signifikanzniveau).

Auf die Berechnung von Korrekturfunktionen für G und ϕ wurde verzichtet, da diese Werte im allgemeinen von geringem Interesse sind (siehe aber Abschn. 5.2.4). In den folgenden Anpassungen wurden deshalb die Parameter ν_o, ϕ und G auf Null gesetzt und nur Korrekturfunktionen für A und B ermittelt, da diese für die Berechnung der Signalintensität von Bedeutung sind. Hierzu wurde der Sollwert der Maximalamplitude auf 100 festgesetzt; B variiert von 0.5 bis 40 und das Rauschen σ von 0 bis 20% der Maximalamplitude (Grenze der Anpaßbarkeit). (σ wird in den folgenden Rechnungen in Prozenten der Maximalamplitude gemessen, B ist in Adress-Differenzen angegeben.)

5.2.3.1 Korrekturfunktion für die Halbwertsbreite

Zuerst wurde die Korrekturfunktion für die Halbwertsbreite B berechnet. Trägt man das Verhältnis der aus den Anpassungen erhaltenen Breiten B_{ist} (Mittelwert aus 300 Anpassungen) und den vorgegebenen Breiten B_{soll} gegen B_{ist} auf, so erhält man abfallende Exponentialfunktionen mit Grenzwerten $B_o(\sigma)$, die durch die Gleichung

$$\frac{B_{ist}}{B_{soll}} = B_o(\sigma)\ \exp\left(-\frac{B_{ist}}{K}\right)+(1-B_o(\sigma)) \qquad (5.21)$$

beschrieben werden können (Abb. 5.6).

Da ein funktionaler Zusammenhang zwischen K und σ nicht erkennbar ist, wurde hierfür der Mittelwert K = 1.51 angenommen. Der Grenzwert B_o ist abhängig von σ. Die Abhängigkeit kann durch eine Parabel 2. Grades beschrieben werden (Gl. 5.23).

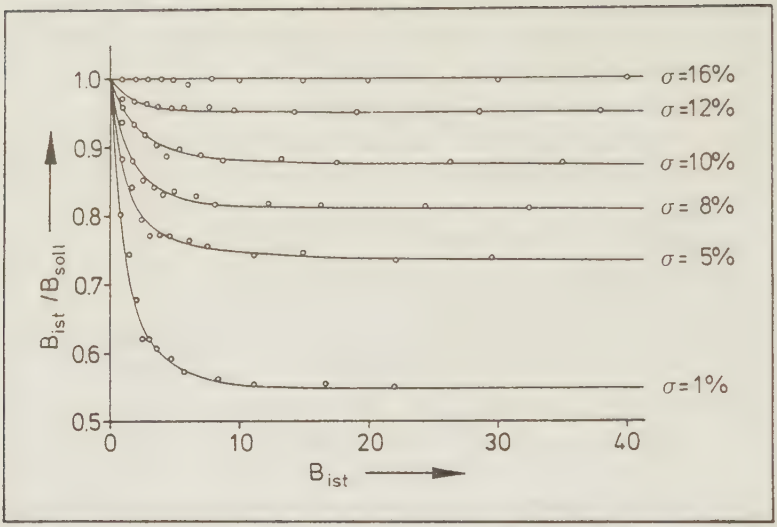


Abb. 5.6 Abhängigkeit des Verhältnisses B_{ist}/B_{soll} von B_{soll} und σ

Es ist somit möglich, mit den aus der Parameteranpassung erhaltenen fehlerbehafteten Werten der Halbwertsbreite B_{ist} und der Reststreuung der Anpassung σ einen korrigierten Wert B_{korr} zu berechnen:

$$B_{korr} = \frac{B_{ist}}{B_o(\sigma)\ \exp(-\frac{B_{ist}}{K})+(1-B_o(\sigma))} \qquad (5.22)$$

mit

$$B_o(\sigma) = 0.543\cdot10^{-3}+0.211\cdot10^{-2}\sigma+0.160\cdot10^{-2}\sigma^2 \qquad (5.23)$$

und

$$K = 1.51 \qquad (5.24)$$

Durch diese Korrekturformel wird erreicht, daß die verfahrensbedingten Fehler in B auf Werte beschränkt bleiben, die gegen die durch das Rauschen der Meßdaten hervorgerufenen Ungenauigkeiten vernachlässigbar sind (Tab. 5.1).

	Δ B/B [%]					
	σ [%]					
B_{soll}	1	2	5	8	10	15
1	0.20	0.31	-0.34	0.92	1.44	-3.68
2	0.17	0.22	0.03	1.34	-0.42	0.38
5	0.17	0.29	0.48	-0.40	-0.36	-1.35
10	0.13	0.34	-0.49	-0.29	-0.59	-0.19
40	0.10	0.21	0.01	-0.68	-1.23	-1.32

Tab. 5.1 Prozentuale Abweichung der Halbwertsbreiten von den Sollwerten nach Anwendung der Korrekturfunktion Gl. (5.22)

Eine alternative Korrekturfunktion erhält man, wenn für verschiedene σ B_{ist} gegen B_{soll} aufgetragen wird (Abb. 5.7). Hierbei ergeben sich Geraden der Form

$$B_{ist} = a_o + a_1 \cdot B_{soll} \tag{5.25}$$

Die Abhängigkeit der Parameter a_o und a_1 von σ läßt sich durch Parabeln beschreiben:

$$a_o = 0.0455 + 0.115 \cdot 10^{-2}\sigma + 0.667 \cdot 10^{-3}\sigma^2 \tag{5.26}$$

$$a_1 = 1.00 - 0.315 \cdot 10^{-2}\sigma + 0.158 \cdot 10^{-2}\sigma^2 \tag{5.27}$$

Mit der Funktion (5.25) kann ebenfalls aus den Werten B_{ist} und σ ein korrigierter Wert für die Halbwertsbreite berechnet werden. Die Ergebnisse sind aber - besonders bei kleinen Breiten und großem Rauschen - schlechter als bei Anwendung der Korrekturfunktion (5.22) (Tab. 5.2).

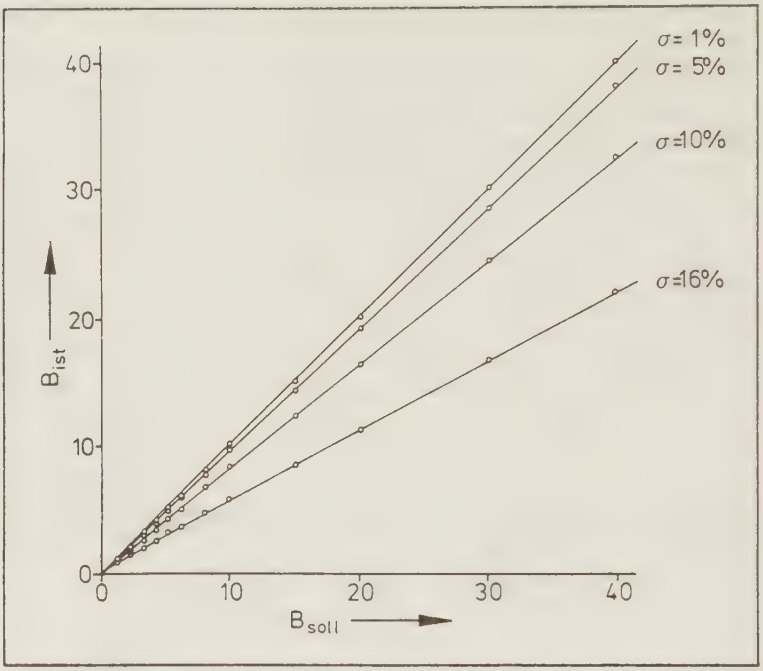


Abb. 5.7 B_{ist} als Funktion von B_{soll} für verschiedene Reststreuungen σ der Parameteranpassung

	ΔB/B [%]					
	σ [%]					
B_{soll}	1	2	5	8	10	16
1	0.02	0.30	-0.14	3.27	5.51	11.91
2	0.02	0.23	0.77	3.48	3.34	18.57
5	0.01	0.21	0.58	-0.04	0.40	6.31
10	-0.01	0.27	0.54	-0.23	-0.56	1.09
40	-0.03	0.17	0.22	-0.24	-0.66	-0.26

Tab. 5.2 Prozentuale Abweichung der Halbwertsbreiten von den Sollwerten nach Anwendung der Korrekturfunktion Gl. (5.25)

5.2.3.2 Korrekturfunktion für die Maximalamplitude und Intensität

Zur Berechnung einer Korrekturfunktion für die Maximalamplitude A wurde für verschiedene korrigierte Breiten B_{soll} das Verhältnis der aus den Anpassungen erhaltenen Amplituden A_{ist} und den vorgegebenen Amplituden A_{soll} gegen σ aufgetragen (Abb. 5.8).

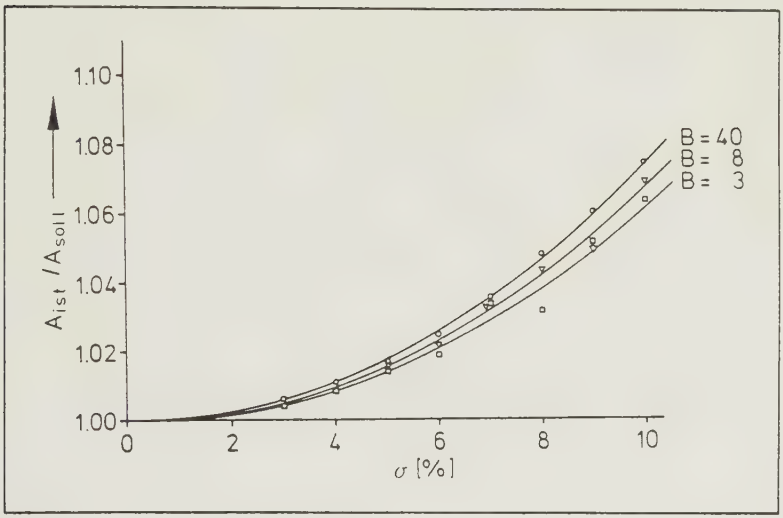


Abb. 5.8 Abhängigkeit des Verhältnisses A_{ist}/A_{soll} von B_{soll} und σ

Die Abhängigkeit läßt sich durch Parabeln der Form

$$\frac{A_{ist}}{A_{soll}} = 1+a\cdot\sigma^2 \qquad (5.28)$$

beschreiben, deren Koeffizienten a als eine Exponentialfunktion von B_{soll} darstellbar sind:

$$a = 0.719\cdot10^{-3}\cdot\left(1-\exp\left(-\frac{B_{soll}}{1.474}\right)\right) \qquad (5.29)$$

Als Korrekturfunktion für A ergibt sich somit:

$$A_{korr} = \frac{A_{ist}}{1+0.719\cdot10^{-3}\cdot(1-\exp(-\frac{B_{soll}}{1.474}))\sigma^2} \qquad (5.30)$$

Korrigierte Werte für die Maximalamplitude lassen sich also berechnen, indem zuerst aus B_{ist} und σ eine korrigierte Breite B_{korr} errechnet wird, die dann als angenäherter Wert für B_{soll} in Gl. (5.30) eingesetzt wird.

Die Signalintensität wird berechnet als Produkt $A_{korr}\cdot B_{korr}\cdot\pi$. Tabelle 5.3 zeigt, daß durch Anwendung dieser Korrekturfunktion der Wert der Maximalamplitude richtig berechnet wird. Ebenso liegen die Fehler der Signalintensität unter 0.5%. Eine Ausnahme bilden hier lediglich die Intensitäten von Signalen mit kleinen Signal/Rausch-Verhältnissen, wo teilweise größere Abweichungen auftreten können. Diese Abweichungen sind aber immer noch vernachlässigbar gegen die durch das kleine Signal/Rausch-Verhältnis verursachte statistische Unsicherheit der Linienparameter.

	ΔA/A [%]			ΔI/I [%]		
	σ [%]			σ [%]		
B_{soll}	1	5	10	1	5	10
1	-0.11	0.82	1.56	0.09	-0.13	3.02
2	0.04	0.12	0.53	0.21	0.15	0.11
5	-0.02	-0.15	0.26	0.15	0.33	-0.10
10	-0.01	-0.28	0.16	0.12	0.21	-0.43
40	0.00	-0.05	0.20	0.10	-0.04	-1.04

Tab. 5.3 Prozentuale Abweichung der Maximalamplituden und Intensitäten von ihren Sollwerten nach Anwendung der Korrekturfunktionen Gl. (5.22) und Gl. (5.30)

5.2.4. Berechnung der korrekten Parameter durch eindimensionale Nachiteration

Nimmt man einen geringfügig größeren Rechenaufwand in Kauf, ist es möglich, auch ohne Anwendung von empirischen Korrekturfunktionen die korrekten Linienparameter zu erhalten. Hierbei wird davon ausgegangen, daß der Linienort ν_o richtig berechnet worden ist. Die anderen Parameter können dann ermittelt werden, ohne daß eine die Gewichtung der Meßfehler verfälschende Transformation erforderlich ist. Gl. (5.7) läßt sich schreiben als

$$Y = \frac{a+b\nu}{B^2+(\nu_o-\nu)^2} + c \tag{5.31}$$

mit

$$a = AB^2\cos\phi - AB\nu_o\sin\phi \tag{5.32}$$

$$b = AB\sin\phi \tag{5.33}$$

$$c = G \tag{5.34}$$

Die optimale Anpassung der Parameter ist erreicht, wenn die Summe der Abweichungsquadrate $\Sigma\delta_i^2$ zwischen den Meßwerten y_i und zugehörigen Funktionswerten minimal ist.

$$\Sigma\delta_i^2 = \Sigma\left(\frac{a+b\nu_i}{B^2+(\nu_o-\nu_i)^2}+c-y_i\right)^2 \stackrel{!}{=} \min \tag{5.35}$$

Aus dieser Rechnung ergeben sich die Bestimmungsgleichungen

$$\frac{\partial\Sigma\delta_i^2}{\partial a} = 2\Sigma\left(\frac{a+b\nu_i}{B^2+(\nu_o-\nu_i)^2}+c-y_i\right)\frac{1}{B^2+(\nu_o-\nu_i)^2} = 0 \tag{5.36}$$

$$\frac{\partial\Sigma\delta_i^2}{\partial b} = 2\Sigma\left(\frac{a+b\nu_i}{B^2+(\nu_o-\nu_i)^2}+c-y_i\right)\frac{\nu_i}{B^2+(\nu_o-\nu_i)^2} = 0 \tag{5.37}$$

$$\frac{\partial\Sigma\delta_i^2}{\partial c} = 2\Sigma\left(\frac{a+b\nu_i}{B^2+(\nu_o-\nu_i)^2}+c-y_i\right) = 0 \tag{5.38}$$

$$\frac{\partial\Sigma\delta_i^2}{\partial B} = 2\Sigma\left(\frac{a+b\nu_i}{B^2+(\nu_o-\nu_i)^2}+c-y_i\right)\frac{-2B(a+b\nu_i)}{(B^2+(\nu_o-\nu_i)^2)^2} = 0 \tag{5.39}$$

Die Ableitung nach ν_o tritt hier nicht auf, weil der Wert von ν_o bereits aus der Anpassung nach Abschn. 5.2.1 bekannt ist und deshalb als Konstante angesehen wird.

Die Betrachtung der Gln. (5.36) bis (5.38) zeigt, daß die Parameter a, b und c durch das lineare Gleichungssystem (5.40) bestimmt sind.

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Sigma d^2 & \Sigma \nu d^2 & \Sigma d \\ \Sigma \nu d^2 & \Sigma \nu d^2 & \Sigma \nu d \\ \Sigma d & \Sigma \nu d & \Sigma 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \Sigma y d \\ \Sigma \nu y d \\ \Sigma y \end{pmatrix} \tag{5.40}$$

mit

$$d = \frac{1}{B^2+(\nu_o-\nu_i)^2} \tag{5.41}$$

Zu jedem beliebigen B können also die optimalen Werte von a, b und c direkt berechnet werden. Das Problem der Kurvenanpassung ist somit auf die Lösung der Gleichung (5.39) reduziert, die nach einem der üblichen iterativen Verfahren durchgeführt werden kann. Nachdem die Halbwertsbreite B bestimmt ist, können aus den zugehörigen Werten von a, b und c (Gl. (5.40)) die Parameter A, ϕ und G aus den Gln. (5.32) bis (5.34) berechnet werden:

$$A = \frac{\sqrt{(a+b\nu_o)^2+B^2b^2}}{B^2} \tag{5.42}$$

$$\cos \phi = \frac{a+b\nu_o}{\sqrt{(a+b\nu_o)^2+B^2b^2}} \tag{5.43}$$

$$G = c \tag{5.44}$$

Dieses Anpassungsverfahren hat gegenüber einer direkten Anpassung der Funktion 5.6 den Vorteil, daß auf mehrdimensionale Iterationsverfahren (Gradientenmethoden o.ä.) verzichtet werden kann und - bedingt durch die iterative Berechnung von nur einem Parameter - die Rechenzeit gering bleibt.

5.3. Bestimmung der für die Güte der Anpassung günstigsten Registerbreite

Von großer Bedeutung bei der Berechnung der Parameter von NMR-Signalen ist die Größe des zur Anpassung herangezogenen Datenregisters. Bei der Bemessung des Registers sind gegenläufige Kriterien zu berücksichtigen.
Für ein großes Datenregister sprechen folgende Gründe:
- Durch die Einbeziehung vieler Meßdaten wird über das Rauschen gemittelt. Hierdurch werden kleine Variationskoeffizienten der angepaßten Parameter erreicht.
- Das Profil der Linie wird vollständig erfaßt.

Ein kleines Register hat folgende Vorteile:
- Es wird nur Information aus signifikanten Bereichen des Signals erfaßt. Meßpunkte, die keine Signalanteile enthalten, werden nicht berücksichtigt.
- Die Anpassung wird nicht durch eine schwankende Grundlinie oder Flanken anderer Signale verfälscht.
- Die Rechenzeit ist kurz.

Um das Optimum zwischen diesen beiden Grenzen zu finden, wurden mit unterschiedlichen Datensätzen je 300 Anpassungen berechnet. Als Halbwertsbreite B wurden Werte zwischen 0.5 und 8 benutzt, Φ hatte die Werte 0° (Absorption) und 90° (Dispersion), und die Breite des Anpassungsintervalls N wurde vom einfachen bis zum 16fachen von B variiert. Die Daten wurden mit normalverteiltem Rauschen mit einer Standardabweichung von 1% der Maximalamplitude des Signals belegt.

Die Variationskoeffizienten der angepaßten Parameter ν_o, A und B sowie die Intensität I wurden gegen das Verhältnis N/B aufgetragen. Hierbei zeigte sich für alle Parameter eine Abhängigkeit, wie sie in Abb. 5.9 am Beispiel der Intensität eines Absorptionssignals dargestellt ist.

Die Auftragung zeigt, daß eine Vergrößerung der Registerbreite über das achtfache der Halbwertsbreite keinen zusätzlichen Informationsgewinn bringen wird. Größere Registerbreiten erfordern außerdem mehr Rechenzeit und können dazu führen, daß die Anpassung insgesamt schlechter wird, weil Grundlinienschwankungen oder Flanken benachbarter Signale die Ergebnisse verfälschen.

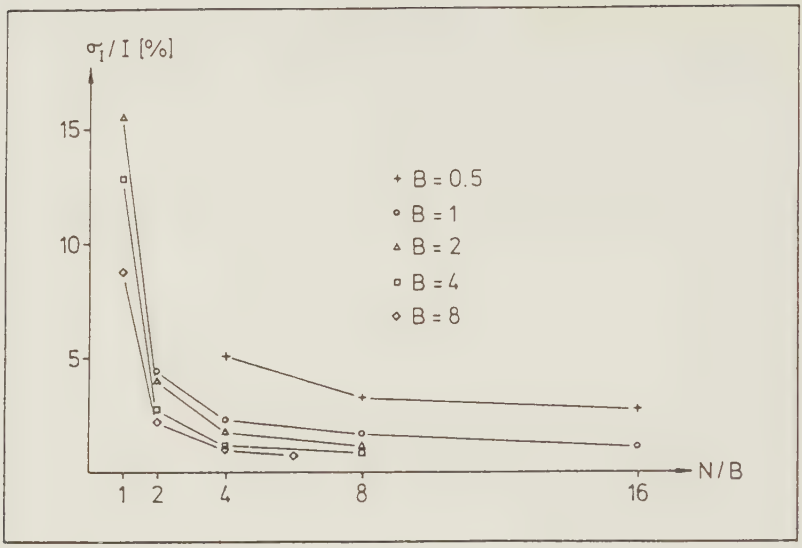


Abb. 5.9 Abhängigkeit der Variationskoeffizienten der Intensität vom Verhältnis Registerbreite/Halbwertsbreite für verschiedene Halbwertsbreiten

5.4. Vertrauensbereiche der angepaßten Parameter einer Lorentzlinie

Um die Standardabweichung der angepaßten Parameter einer Lorentzlinie zu berechnen, müssen die Gradienten der Ableitungen nach den Parametern bekannt sein. Mit deren Kenntnis kann die Proportionalitätskonstante c_{par} zwischen der Reststreuung der Anpassung σ und der Standardabweichung der angepaßten Parameter σ_{par} berechnet werden:

$$\sigma_{par} = c_{par} \cdot \sigma \qquad (5.45)$$

Die Berechnung der Größen c_{par} erfordert einen für den Rechner des Spektrometers unangemessen hohen Aufwand an Programmspeicher und Rechenzeit. Es wurden deshalb einfacher zu berechnende Zusammenhänge gesucht, die eine Abschätzung der

Standardabweichung der Linienparameter erlauben.

Rechnungen mit mehreren Parametersätzen zeigten, daß die Gl. (5.45) für sämtliche vorgegebenen Werte des Rauschens σ erfüllt ist und somit c_{par} keine Funktion von σ ist. c_{par} hat jedoch für jeden Linienparameter einen anderen Wert und ist stark abhängig von der Halbwertsbreite B (Abb. 5.5). Ebenfalls ist eine geringe Abhängigkeit vom Phasenwinkel ϕ vorhanden. Die Unterschiede in c_{par} sind jedoch für die Extremfälle $\phi = 0^o$ (Absorption) und $\phi = 90^o$ (Dispersion) im allgemeinen kleiner als 10%. Für die weiteren Untersuchungen wurden nicht die absoluten Standardabweichungen σ_{par} benutzt, sondern zur besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Parametersätze relative Standardabweichungen $\sigma_{par,rel}$:

$$\sigma_{\nu,rel} = \sigma_{\nu_o}/B \tag{5.46}$$

$$\sigma_{A,rel} = \sigma_A/A \tag{5.47}$$

$$\sigma_{B,rel} = \sigma_B/B \tag{5.48}$$

$$\sigma_{\phi,rel} = \sigma_\phi/\pi \tag{5.49}$$

$$\sigma_{G,rel} = \sigma_G/A \tag{5.50}$$

Gl. (5.45) erhält somit die Form

$$\sigma_{par,rel} = c_{par,rel} \cdot \sigma \tag{5.51}$$

Abb. 5.10 zeigt, daß der Zusammenhang zwischen $c_{par,rel}$ und B durch eine Exponentialfunktion der Form

$$c_{par,rel} = c_{1,par} + c_{2,par} \cdot \exp(-c_{3,par} \cdot B) \tag{5.52}$$

beschrieben werden kann. Die nach Modell (5.52) angepaßten Koeffizienten c_1, c_2 und c_3 sind in Tab. 5.4 für die Phasenwinkel $\phi = 0^o$, $\phi = 45^o$ und $\phi = 90^o$ angegeben.
Mit den Werten aus Tab. 5.4 kann nach

$$\sigma_{par,rel} = (c_{1,par} + c_{2,par} \cdot \exp(-c_{3,par} \cdot B)) \cdot \sigma \tag{5.53}$$

die Streuung der Linienparameter abgeschätzt werden. Der Einfluß der Phasenwinkel kann hierbei linear interpoliert oder für eine grobe Abschätzung vernachlässigt werden. Die Fehler in $c_{par,rel}$ bleiben hierbei im allgemeinen kleiner als 10%.

		$c_{1,par} \cdot 10^3$	$c_{2,par} \cdot 10^3$	$c_{3,par}$
$\phi = 0^o$	ν_o	6.065	16.406	0.412
	A	3.486	10.598	0.401
	B	5.975	18.459	0.387
	ϕ	1.276	3.758	0.355
	G	0.812	2.034	0.248
	I	4.619	13.927	0.344
$\phi = 45^o$	ν_o	5.840	16.684	0.386
	A	3.437	13.257	0.488
	B	4.158	17.982	0.347
	ϕ	1.385	3.841	0.345
	G	0.876	2.437	0.311
	I	3.663	11.555	0.280
$\phi = 90^o$	ν_o	5.556	16.283	0.339
	A	3.458	12.159	0.430
	B	5.354	20.108	0.450
	ϕ	1.370	3.860	0.305
	G	0.901	2.540	0.344
	I	3.754	10.447	0.315

Tab. 5.4 Koeffizienten c_1, c_2 und c_3 zur Berechnung des Proportionalitätsfaktors $c_{par,rel}$ nach Gl. (5.52)

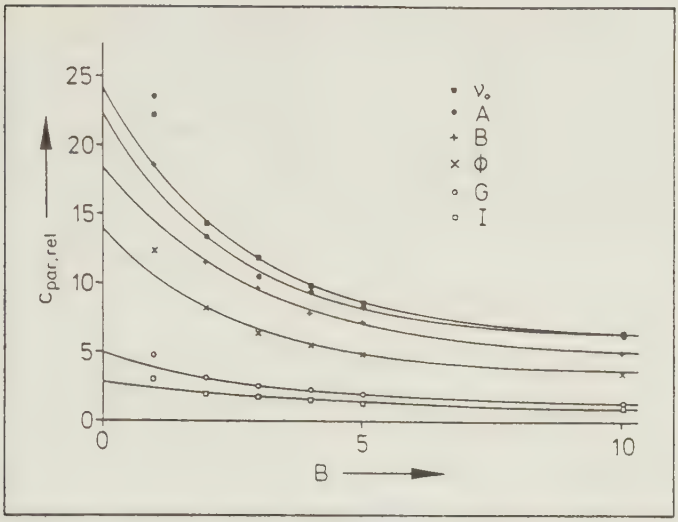


Abb. 5.10 Koeffizienten $c_{par,rel}$ der Gl. (5.51) als Funktion der Halbwertsbreite B für Absorptionssignale ($\phi=0^o$)

5.5. Anpassung von überlagerten Lorentzlinien mit gemischten Absorptions- und Dispersionstermen

5.5.1. Berechnung von angenäherten Parametern

Ähnlich dem in Abschn. 5.2 beschriebenen Verfahren können auch die Parameter zweier überlagerter Lorentzlinien angepaßt werden. Durch die Multiplikation der Gl. (5.7) mit $(B_1^2+(\nu_{o1}-\nu)^2)$ und $(B_2^2+(\nu_{o2}-\nu)^2)$ erhält man einen Ausdruck der allgemeinen Form

$$ay+b\nu y+c\nu^2 y+d\nu^3 y+\nu^4 y = e+f\nu+g\nu^2+h\nu^3+k\nu^4 \qquad (5.54)$$

Verrauschte Meßwerte y_i bewirken, daß linke und rechte Seite der Gl. (5.55) um den Betrag Δ_i differieren. Die Koeffizienten a bis k werden berechnet, indem analog dem Vorgehen in Abschn. 5.2 die Summe der Abweichungsquadrate $\Sigma\Delta_i^2$ minimiert wird. Aus den so angepaßten Größen lassen sich angenäherte Werte für die Parameter der überlagerten Lorentzlinien berechnen. Eine ausführ-

liche Beschreibung des Rechenweges findet sich in Anhang C.2.

Die Gewichtung der Abweichungen δ_i der Meßwerte von der angepaßten Kurve hängt von der Lage der Meßpunkte ab, wobei Punkte an der Flanke der überlagerten Linien am stärksten berücksichtigt werden. Dies ist bedingt durch die Multiplikation in Gl. (5.7) mit den Nennern $(B_1^2+(\nu_{o1}-\nu)^2)$ und $(B_2^2+(\nu_{o2}-\nu)^2)$, durch die sie in Gl. (5.54) überführt wird. Statt der Summe der Abweichungsquadrate $\Sigma\Delta_i^2$ wird somit bei der Berechnung der Koeffizienten der Gl. (5.54) der Ausdruck

$$\Sigma\Delta_i^2 = \Sigma[\delta_i(B_1^2+(\nu_{o1}-\nu)^2)(B_2^2+(\nu_{o2}-\nu)^2)]^2 \qquad (5.55)$$

minimiert. Die unterschiedliche Gewichtung der δ_i kann in der gleichen Weise wie bei der Anpassung einzelner Lorentzlinien durch Einführung einer Gewichtsfunktion kompensiert werden, die in diesem Fall die Form

$$p(\nu) = \frac{1}{(B_1^2+(\nu_{o1}-\nu)^2)^2(B_2^2+(\nu_{o2}-\nu)^2)^2} \qquad (5.56)$$

hat.

Bei dieser Kurvenanpassung tritt ebenfalls der Effekt auf, daß die angepaßten Parameter bei kleineren Signal/Rausch-Verhältnissen systematisch von den wahren Werten abweichen. Während die Linienorte und die Phasenwinkel kaum beeinflußt werden, zeigen die Werte der Halbwertsbreiten, Maximalamplituden und - in geringerem Maße - der Grundlinie eine deutliche Abhängigkeit vom Rauschen. Um diese Fehler zu korrigieren, wurde ein Verfahren entwickelt, das ausgehend von den richtig berechneten Linienorten die restlichen Linienparameter anpaßt.

Auf die Berechnung von empirischen Funktionen zur Korrektur der Parameter wurde verzichtet, da wegen der vielen Variablen nicht erwartet werden kann, einfache und allgemeingültige funktionale Zusammenhänge zwischen den nach Gl. (5.54) angepaßten und den wahren Parametern zu finden.

5.5.2. Berechnung der optimalen Parameter durch eine modifizierte Gauß-Newton-Optimierung

Wenn für zwei überlagerte Lorentzlinien die Linienorte ν_{o1} und ν_{o2} nach dem in Abschn. 5.5.1 beschriebenen Verfahren angepaßt worden sind, müssen die restlichen Parameter durch eine Nachiteration korrigiert werden. Es wurde ein Verfahren entwickelt, das die Zahl der iterativ zu berechnenden Parameter von 7 auf 2 reduziert.

Gl. (5.7) läßt sich schreiben als

$$Y = \frac{a_1+b_1\nu}{B_1^2+(\nu_{o1}-\nu)^2} + \frac{a_2+b_2\nu}{B_2^2+(\nu_{o2}-\nu)^2} + c \quad , \tag{5.57}$$

wobei die Koeffizienten a bis c analog den Gln. (5.32) bis (5.34) definiert sind. Die Parameter der Gl. (5.57) sind für die Meßpunkte y_i optimal angepaßt, wenn gilt:

$$\Sigma\delta_i^2 = \Sigma\left(\frac{a_1+b_1\nu_i}{B_1^2+(\nu_{o1}-\nu_i)^2} + \frac{a_2+b_2\nu_i}{B_2^2+(\nu_{o2}-\nu_i)^2} + c - y_i\right)^2 \stackrel{!}{=} \min \tag{5.58}$$

Diese Gleichung ist nur iterativ lösbar. Zur Berechnung der Parameter wurde die Gauß-Newton-Methode (59) benutzt, die zur Reduzierung der Zahl der zu iterierenden Parameter modifiziert wurde.

Bedingung (5.58) ist bei bekannten Linienorten ν_{o1} und ν_{o2} erfüllt, wenn die partiellen Ableitungen von (5.58) nach den Parametern a_1, a_2, b_1, b_2, c, B_1 und B_2 Null sind. Es kann gezeigt werden,(s. Anhang C.3), daß sich für die ersten fünf Parameter ein geschlossen lösbares Gleichungssystem der Form

$$\underline{\underline{D}} \cdot \underline{A} = \underline{Y} \tag{5.59}$$

ergibt. Die Elemente der Matrix $\underline{\underline{D}}$ enthalten die Meßpunkte ν_i sowie die Halbwertsbreiten und Linienlagen, $\underline{A}$ ist der Vektor der Parameter a_1 bis c, und die Elemente des Vektors $\underline{Y}$ sind durch die Meßpunkte ν_i, die Meßwerte y_i und die Halbwertsbreiten und Linienlagen bestimmt. Für jeden gegebenen Satz von ν_{oj} und B_j (j=1,2) lassen sich also direkt die Elemente des Vektors $\underline{A}$

als Funktionen von ν_{oj} und B_j berechnen. Da ν_{o1} und ν_{o2} bekannt sind, beschränkt sich somit die iterative Anpassung auf die Größen B_1 und B_2.

Durch die Gauß-Newton-Optimierung werden aus Schätzwerten für B_1 und B_2 verbesserte Werte erhalten durch die Berechnung von Korrekturschritten ΔB_j nach

$$(\Delta B) = \begin{pmatrix} \Delta B_1 \\ \Delta B_2 \end{pmatrix} = -(J^T J)^{-1} J^T f \qquad (5.60)$$

Hierbei ist f der Vektor der Abweichungen δ_i der Meßpunkte an den Meßstellen ν_i. J ("Jacobi-Matrix") ist die Matrix der partiellen Ableitungen von f nach B_1 und B_2 (59), d.h.

$$J^T = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial B_1} \\ \frac{\partial f}{\partial B_2} \end{vmatrix}^T = \begin{vmatrix} \frac{\partial \delta_1}{\partial B_1} & \cdots & \frac{\partial \delta_n}{\partial B_1} \\ \frac{\partial \delta_1}{\partial B_2} & \cdots & \frac{\partial \delta_n}{\partial B_2} \end{vmatrix} \qquad (5.61)$$

Bei der Berechnung dieser Ableitungen sind als Parameter a_1 bis c die für die jeweiligen Breiten B_j optimalen Werte einzusetzen, die sich aus Gl. (5.59) ergeben (Vektor $\underline{A}$). Die Gauß-Newton-Methode versagt jedoch in diesem Fall, wenn bei den Ableitungen der δ_i (Gl. 5.58) nach den beiden Breiten B_j die Parameter a_1 bis c als konstant angesehen werden. Zur Berechnung der Richtung und Größe des Iterationsschrittes werden vielmehr auch die Ableitungen $\partial A/\partial B_j$ benötigt, die sich ausgehend von Gl. (5.59) berechnen lassen als (s. Anhang C.3):

$$\frac{\partial A}{\partial B_j} = D^{-1} \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial B_j} - \frac{\partial D}{\partial B_j} \cdot D^{-1} \cdot Y\right) \qquad (5.62)$$

Die Berechnung von $\partial A/\partial B_j$ aus der Gleichung $\underline{A} = \underline{\underline{D}}^{-1} \underline{Y}$ ist nicht zweckmäßig, da hierzu die Kenntnis der formelmäßigen Zusammenhänge zwischen den Elementen von $\underline{\underline{D}}^{-1}$ und den Breiten B_j nötig ist. Diese Rechnungen führen jedoch zu sehr komplizierten Ausdrücken, sodaß die Berechnung nach Gl. (5.62) vorzuziehen ist. Wird diese Beziehung bei der Berechnung der Jacobi-Matrix berücksichtigt, konvergiert die Iteration schnell. Die optimale Anpassung der Lorentlinien wird in der Regel mit weniger als sieben Schritten erreicht (Abb. 5.11).

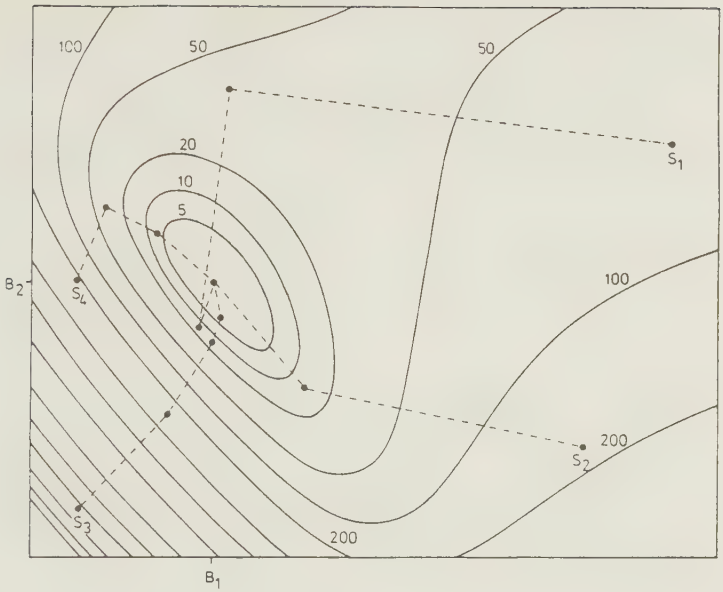


Abb. 5.11 Konvergenzverhalten der Parameteranpassung von zwei überlagerten Lorentzlinien nach der modifizierten Gauß-Newton-Methode. Linienparameter: $\nu_{o1}=35$, $\nu_{o2}=45$, $A_1=A_2=100$, $B_1=4$, $B_2=6$, $\phi_1=\phi_2=0^o$, $G=0$.
S_1, S_2, S_3, S_4: Startpunkte der Iteration

Die gute Konvergenz wird dadurch erreicht, daß fünf der anzupassenden Linienparameter als Funktion der restlichen Parameter geschlossen berechnet werden können und deshalb - bei bekannten Linienorten - nur zwei der neun Parameter iterativ berechnet werden müssen.

5.5.3. Anpassung von mehr als zwei überlagerten Lorentzlinien

Durch das oben beschriebene Verfahren ist die Möglichkeit gegeben, auch bei teilweiser Überlagerung von mehreren Linien die Parameteranpassung durchzuführen. Das Vorgehen sei am Beispiel der Überlagerung dreier Linien beschrieben (Abb. 5.12).

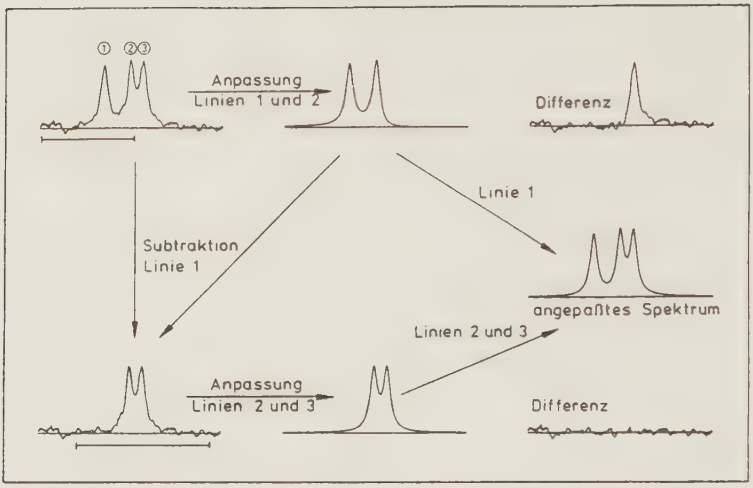


Abb. 5.12 Anpassung der Linienparameter bei Überlagerung von drei Linien

Zuerst wird ein Anpassungsregister gewählt, das die rechte Linie ausschließt, und es werden die Parameter des mittleren und linken Signals berechnet. Während die Ergebnisse für die mittlere Linie durch die Überlagerung mit der rechten verfälscht sind, kann angenommen werden, daß die linke Linie nicht durch die rechte beeinflußt wird und somit für sie die korrekten Parameter berechnet werden. Im nächsten Schritt wird das angepaßte Signal subtrahiert, so daß die mittlere und rechte Linie übrigbleiben. Diese können dann ohne weitere Manipulationen angepaßt werden. Überlagern sich mehr als drei Signale, so können sie auf entsprechende Weise berechnet werden, indem das Multiplett von beiden Seiten her aufgelöst wird. Voraussetzung ist jedoch immer, daß die jeweils äußeren Linien durch nicht mehr als eine weitere Linie überlagert werden. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens ist in Abb. 5.13 am Beispiel eines Spektrums gezeigt, das neben einem isoliert stehenden Signal eine Überlagerung von drei Linien mit Absorptions- und Dispersionsanteil aufweist.

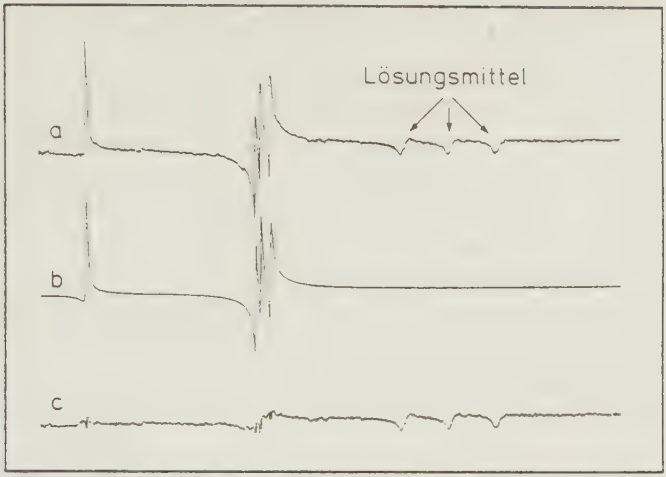


Abb. 5.13 Anpassung eines Spektrums mit einem isoliert stehenden und drei überlagerten Signalen.
a) Originalspektrum, b) Parameteranpassung,
c) Differenz a-b
Die Restsignale in Spur c sind auf Abweichungen von der Lorentzform zurückzuführen.

5.6. Integration in das Programmsystem NMRSYS

Die oben beschriebenen Verfahren zur Linienanpassung werden im Rahmen des Programmsystems NMRSYS vom Modul RELX benutzt, durch den T_1-Experimente gesteuert und ausgewertet werden. Die Anpassungsprogramme werden indirekt über die Routine LINFIT aufgerufen. LINFIT wertet die durch das Programm LINFND (Abschn. 4.3.1) erzeugte Steuerinformation zur Linienanpassung sowie eventuell beim Aufruf des Moduls RELX angegebene Schätzwerte der Linienbreite (Switch "/BR", s.Abschn. 4.2.3) aus. Anschliessend werden in den Routinen L1FIT oder L2FIT (Anpassung einfacher bzw. überlagerter Lorentzlinien) die Linienparameter angepaßt.

Die durch LINFIT aufgerufenen Anpassungsroutinen L1FIT und L2FIT haben - abgesehen von den durch die Anpassung einer bzw. zweier Linien bedingten Unterschieden - die gleiche Struktur. Zuerst werden die Grenzen des Anpassungsregisters festgelegt,

das links und rechts vom Linienort 8mal so groß sein soll wie die geschätzte Halbwertsbreite der Linie (s. Abschn. 5.3). Das Register bleibt aber in jedem Fall auf das durch die Steuerinformation (Programm LINFND) angegebene Intervall beschränkt. Anschließend werden die Parameter der Linien mit den in Abschn. 5.2 und 5.5 beschriebenen Verfahren berechnet (Unterprogramme L1 und L2). Falls die angepaßten Parameter zeigen, daß die Wahl der Registergrenzen ungeeignet war, wird nach der Justierung des Registers die Anpassung wiederholt.

Zum Abschluß von LINFIT wird die Routine LSTORE aufgerufen. Sie schreibt die berechneten Parameter sowie weitere Informationen (Registergrenzen, Fehlercode) in die Auswertungsdatei des Moduls RELX und subtrahiert die aus den Parametern berechnete Linie aus dem gespeicherten Spektrum. Die gleiche Linie wird in einen zweiten Datenbereich eingefügt, sodaß nach der vollständigen Spektrenauswertung ein angepaßtes rauschfreies Spektrum und das Differenzspektrum (Meßdaten minus angepaßte Daten) erhalten wird. Diese Art der Datenhaltung erscheint aufwendig, hat aber u.a. den Vorteil, daß durch sie die Anpassung mehrerer überlagerter Linien nach dem in Abschn. 5.5.3 beschriebenen Verfahren ermöglicht wird.

6. Berechnung von Rotationsdiffusionskonstanten aus dipolaren ^{13}C-Relaxationszeiten

6.1. Molekülbewegung und dipolare Relaxation

6.1.1. ^{13}C-Relaxation unter Protonenentkopplung

Die dipolare Relaxation von ^{13}C-^{1}H-Spinsystemen und der Einfluß der Protonenentkopplung wurden von Kuhlmann, Grant und Harris (17) untersucht. Analog zu dem Vorgehen von Solomon (60), der den Kern-Overhauser-Effekt an einem System von zwei gleichen Kernen mit Spin 1/2 theoretisch behandelt, beschreiben sie die ^{13}C-Relaxation anhand von Besetzungszahlen der Spinzustände und der Übergangswahrscheinlichkeiten (Abb. 6.1).

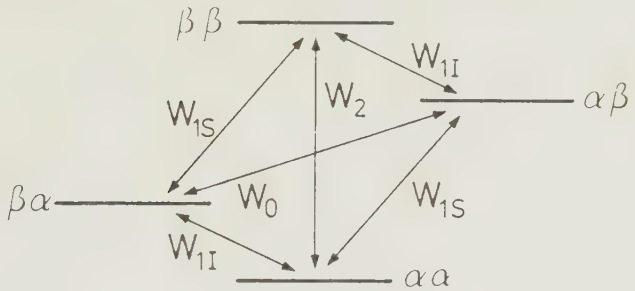


Abb. 6.1 Termschema des ^{13}C-^{1}H-Systems. α, β: Spinfunktionen; w: Übergangswahrscheinlichkeiten

Im unentkoppelten ^{13}C-^{1}H-System ist der Verlauf der makroskopisch meßbaren Magnetisierung I_z des ^{13}C-Kernes gegeben durch

$$\frac{dI_z}{dt} = -(w_o+2w_{1I}+w_2)(I_z-I_o)-(w_2-w_o)(S_z-S_o) \qquad (6.1)$$

Hier und im folgenden bezeichnen I und S den ^{13}C- bzw. ^{1}H-Kern. I_o und S_o sind die Gleichgewichtsmagnetisierungen dieser Kerne und I_z und S_z die Magnetisierungen zur Zeit t in Richtung des äußeren Magntefeldes. Die w_i sind die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen des Spinsystems entsprechend Abb. 6.1.

Bei Einstrahlung der Protonenresonanzfrequenz sind die Protonenspins gesättigt, d.h. $S_z=0$. Unter dieser Bedingung wird die zeitliche Änderung der Magnetisierung durch Gl. (6.2) beschrieben (17):

$$\frac{dI_z}{dt} = -(W_0+2W_{1I}+W_2)(I_z-(1-\eta_c)I_0) \tag{6.2}$$

wobei η_c der in Kap. 2 definierte NOE-Faktor

$$\eta_c = \frac{\gamma_H}{2\gamma_C} = 1.988 \tag{2.1}$$

ist. Integration von Gl. (6.2) liefert

$$I_z = (1+\eta_c)I_0-[(1+\eta_c)I_0-I(t=0)]\exp(-t(W_0+2W_{1I}+W_2)) \tag{6.3}$$

Der Ausdruck $1/(W_0+2W_{1I}+W_2)$ ist identisch mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 (Gl. (4.1)). Nach Kuhlmann et al. ergeben sich für die durch dipolare Wechselwirkung hervorgerufenen Übergangswahrscheinlichkeiten folgende Ausdrücke:

$$W_0 = \frac{1}{20}\gamma_C^2\cdot\gamma_H^2\cdot\hbar^2\cdot r^{-6}\cdot J_0(\omega_S-\omega_I) \tag{6.4}$$

$$W_{1I} = \frac{3}{40}\gamma_C^2\cdot\gamma_H^2\cdot\hbar^2\cdot r^{-6}\cdot J_1(\omega_I) \tag{6.5}$$

$$W_{1S} = \frac{3}{40}\gamma_C^2\cdot\gamma_H^2\cdot\hbar^2\cdot r^{-6}\cdot J_1(\omega_S) \tag{6.6}$$

$$W_2 = \frac{3}{10}\gamma_C^2\cdot\gamma_H^2\cdot\hbar^2\cdot r^{-6}\cdot J_2(\omega_S+\omega_I) \tag{6.7}$$

ω_I und ω_S sind die Resonanzfrequenzen der Kerne I und S, r ist der Abstand zwischen ihnen, und die Funktionen $J_m(\omega)$ sind Spektraldichtefunktionen, deren explizite Form durch die Art der Bewegung des Spinsystems gegeben ist. Für die dipolare Relaxation des ^{13}C-^1H-Systems sind nur Rotationsbewegungen von Bedeutung (2), sodaß $I_m(\omega)$ die Intensität der Wechselwirkung mit der Umgebung bei der Winkelgeschwindigkeit ω beschreibt. Für die dipolare Relaxationszeit T_{1DD} des ^{13}C-Kernes eines protonenentkoppelten ^{13}C-^1H-Systems erhält man somit aus den Gln. (6.3) bis (6.7):

$$\frac{1}{T_{1DD}} = \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 r^{-6} \left[\frac{1}{20} J_0(\omega_S - \omega_I) + \frac{3}{20} J_{I1}(\omega_I) + \frac{3}{10} J_2(\omega_S + \omega_I)\right] \qquad (6.8)$$

Falls die ^{13}C-Relaxation durch mehrere Protonen beeinflußt wird, muß Gl. (6.8) über sämtliche ^{13}C-^{1}H-Wechselwirkungen summiert werden (17). Wegen der starken Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Abstand der Kerne sind intermolekulare Beiträge vernachlässigbar klein. Intramolekulare Beiträge von nicht direkt gebundenen Protonen können jedoch nicht vernachlässigt werden, da sie durchaus einige Prozent der Gesamtrelaxationsrate ausmachen können. Enthält ein Molekül also n Protonen, so ergibt sich als Ausdruck für die dipolare Relaxationszeit:

$$\frac{1}{T_{1DD}} = \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{1}{20} J_0(\omega_S - \omega_I) + \frac{3}{20} J_{I1}(\omega_I) + \frac{3}{10} J_2(\omega_S + \omega_I)\right]_i r_i^{-6} \qquad (6.9)$$

6.1.2 Einfluß der Molekülrotation: Woessner-Huntress-Gleichungen

Die dipolare Relaxationszeit kann berechnet werden, wenn es gelingt, Ausdrücke für die Spektraldichtefunktionen $J_m(\omega)$ zu finden. Hierzu ist die Annahme eines Bewegungsmodells für die Molekülrotation notwendig. In Flüssigkeiten kann im allgemeinen vorausgesetzt werden, daß die Moleküle zwischen zwei Stößen, die eine Änderung der Bewegungsrichtung und -geschwindigkeit hervorrufen, nur um sehr kleine Winkel rotieren. Die Zeitintervalle zwischen den Stößen sowie die Bewegungsänderungen sind zufällige Größen. Eine Flüssigkeit mit diesem Bewegungsverhalten wird Brown'sche Flüssigkeit genannt.

Falls die Rotation isotrop ist, d.h. wenn keine Vorzugsrichtungen existieren, läßt sie sich durch ein einfaches Diffusionsmodell beschreiben. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Molekül zur Zeit $t=\tau$ im selben Bewegungszustand befindet wie zur Zeit $t=0$, wird durch die Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$ beschrieben. Sie nimmt beim Vorliegen Brownscher Bewegung exponentiell mit der Zeit ab. Die Zeitkonstante, die als Korrelationszeit τ_c bezeichnet wird, gibt an, welche Zeit im Durchschnitt für eine Drehung um 1 rad benötigt wird. Falls das

Molekül isotrop rotiert, ist sie mit der Rotationsdiffusionskonstanten R verknüpft durch die Beziehung

$$\tau_c = \frac{1}{6R} \tag{6.10}$$

Da die Spektraldichtefunktionen $J_m(\omega)$ die Fourier-Transformierten der Autokorrelationsfunktionen $G_m(\tau)$ sind, erhält man für sie eine lorentzförmige Gestalt:

$$J_m(\omega) = \text{const} \cdot \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \tag{6.11}$$

Falls $\omega^2\tau_c^2 \ll 1$ ist, kann der Nenner als konstant angesehen werden und die Spektraldichten sind nicht abhängig von ω. Diese Bedingung wird als "extreme-narrowing-Bedingung" bezeichnet. Bei einer Magnetfeldstärke von 2.11 T (ω_H = 90 MHz) ist für die höchste bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten zu berücksichtigende Frequenz ($\omega_C+\omega_H$ = 112 MHz) das Produkt $\omega^2\tau_c^2 < 0.01$, wenn die Rotationsdiffusionskonstante $R > 1.86 \cdot 10^8$ rad s^{-1} ist. Das ist in niederviskosen Lösungen im allgemeinen der Fall, sodaß die Anwendung der extreme-narrowing-Bedingung erlaubt ist. Die im folgenden vorgestellten Gleichungen setzen die Gültigkeit dieser Bedingung voraus.

Falls die Molekülrotation nicht isotrop ist, ergeben sich komplizierte Zusammenhänge zwischen den Spektraldichtefunktionen und den Rotationsdiffusionskonstanten. Diese wurden - ausgehend von Arbeiten von Woessner (12, 14-15) - von Huntress (16) unter Annahme einer Brownschen Rotationsbewegung berechnet. Er faßt hierzu in Gl. (6.9) die Spektraldichtefunktionen $J_m(\omega)$ zu einer Funktion $f(\Psi,R)$ zusammen, die von den Rotationsdiffusionskonstanten R_x, R_y und R_z des Moleküls sowie den relativen Lagen der Vektoren zwischen den C- und H-Atomen zu diesen Achsen (in Polarkoordinaten, Winkel ϕ und θ) anhängt. Für die dipolaren Relaxationszeiten erhält man somit*

---

* Die bei Huntress angegebene Gleichung muß mit dem Faktor 2/3 multipliziert werden, der sich beim Übergang von 2 gleichen Spins zu einem System von 2 unterschiedlichen Spins ergibt ("3/2-Effekt"; siehe z.B. Abragam(2)).

$$\frac{1}{T_{1DD}} = \gamma_c^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \sum_{i=1}^{n} f_i(\Psi,R) r_i^{-6} \qquad (6.12)$$

Die Form der Funktion $f(\Psi,R)$, in der sämtliche Geometrie- und Bewegungsparameter des Moleküls zusammengefaßt sind, wird durch die Symmetrie der Rotation bestimmt. Huntress erhält die Gleichungen:

a) anisotrope Rotation ($R_x \neq R_y \neq R_z$, $\theta \neq 90^o$)

$$\begin{aligned} f(\Psi,R) = \frac{3}{4R_r} \cdot [& (R_z+R_s)\cos^2\theta + (R_x+R_s)\cos^2\phi\sin^2\theta \\ & + (R_y+R_s)\sin^2\phi\sin^2\theta \\ & - \frac{(R_z-R_x)^2}{R_y+R_s}\cos^2\phi\cos^2\theta\sin^2\theta \\ & - \frac{(R_z-R_y)^2}{R_x+R_s}\sin^2\phi\cos^2\theta\sin^2\theta \\ & - \frac{(R_x+R_y)^2}{R_z+R_s}\cos^2\phi\sin^2\phi\sin^4\theta] \end{aligned} \qquad (6.13)$$

b) anisotrope Rotation, planarer Rotator ($R_x \neq R_y \neq R_z$, $\theta = 90^o$)

$$\begin{aligned} f(\Psi,R) = \frac{3}{4R_r} \cdot [& (R_x+R_s)\cos^2\phi + (R_y+R_s)\sin^2\phi \\ & - \frac{(R_x-R_y)^2}{(R_z+R_s)}\cos^2\phi\sin^2\phi] \end{aligned} \qquad (6.14)$$

c) symmetrische Rotation ($R_x = R_y = R_\perp$, $R_z = R_\parallel \neq R_\perp$)

$$\begin{aligned} f(\Psi,R) = \frac{1}{6R_\perp} \cdot [& 1 + \frac{3(R_\perp+R_\parallel)}{5R_\perp+R_\parallel}\sin^2\theta \\ & (1 + \frac{3(R_\perp-R_\parallel)}{2(R_\perp+2R_\parallel)}\sin^2\theta] \end{aligned} \qquad (6.15)$$

d) isotrope Rotation ($R_x = R_y = R_z = R$)

$$f(\Psi,R) = \frac{1}{6R} \qquad (6.16)$$

mit $R_r = 3(R_xR_y + R_yR_z + R_zR_x)$ und $R_s = (R_x+R_y+R_z)/3$.

Die Gln. (6.14) bis (6.16) können unter Annahme der entsprechenden sozialisierenden Bedingungen direkt aus Gl. (6.13) hergeleitet werden. Im Fall der isotropen Rotation ist $f(\Psi,R)$ gleich der durch Gl. (6.10) definierten Korrelationszeit τ_c der Rotationsbewegung.

6.2. Auflösung der Woessner-Huntress-Gleichungen

6.2.1. Berechnung von Rotationsdiffusionskonstanten bei vorgegebener Lage der Rotationsachsen

Gln. (6.12 - 6.16) stellen eine Verbindung her zwischen dipolaren Relaxationszeiten, Rotationsdiffusionskonstanten und der Molekülgeometrie. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Beziehung sind vielseitig. Neben der Berechnung von Bewegungsparametern können durch den Vergleich von gemessenen und berechneten Relaxationszeiten Signale in NMR-Spektren zugeordnet oder es kann zwischen alternativen Möglichkeiten der Molekülgeomtrie entschieden werden.

Während die Länge r der Vektoren zwischen den C- und H-Atomen innerhalb eines starren Moleküls eindeutig definiert ist, muß für die Angabe der Winkel ϕ und θ zwischen den Vektoren und den Rotationsachsen des Moleküls deren Orientierung bekannt sein. Falls das Molekül keine Schweratome enthält und keine starken Wechselwirkungen mit der Umgebung (z.B. Bildung von Solvaten) erfährt, kann angenommen werden, daß die Rotationsachsen mit den Trägheitsachsen zusammenfallen. In diesem Fall sind die Winkel ϕ und θ ebenfalls aus der Molekülgeometrie berechenbar. Im Falle anisotroper Rotation bleiben also als unbekannte Größen die Rotationsdiffusionskonstanten R_x, R_y und R_z (x, y, z: Trägheitsachsen). Diese können berechnet werden, wenn die Relaxationszeiten von mindestens 3 nicht äquivalenten C-Atomen bekannt sind. Für jede Relaxationszeit muß Gl. (6.12) erfüllt sein, sodaß ein System aus 3 oder mehr Gleichungen mit 3 Unbekannten entsteht.

Dieses Gleichungssystem ist nur iterativ lösbar (außer bei isotroper Rotation). Hierzu wird eine Zielgröße der Optimierung $\Delta(R_x,R_y,R_z)$ definiert, die bei optimaler Wahl der Rotationsdiffusionskonstanten minimal sein soll (Null, falls das Gleichungssystem nicht überbestimmt ist). Zur Minimierung von Δ ist die Anwendung von Gradientenmethoden nicht zweckmäßig,da die Ableitungen der anzupassenden Funktionen kompliziertere Ausdrücke als die Ausgangsgleichung sind. Es wurde deshalb das Simplex-

Verfahren nach Nelder und Mead (61) eingesetzt, das ohne Kenntnis der Ableitungen arbeitet.

Als Bestimmungsgröße Δ wird die Summe der Quadrate der Differenzen zwischen gemessenen ($T_{1_{exp}}$) und durch Optimierung berechneten ($T_{1_{calc}}$) Relaxationszeiten benutzt. Um zu vermeiden, daß lange Relaxationszeiten die Anpassung hauptsächlich bestimmen, werden hier relative Abweichungen benutzt, durch die eine gleiche Gewichtung der relativen Fehler langer und kurzer Zeiten erzielt wird:

$$\Delta(R_x,R_y,R_z) = \sum\left[\frac{T_{1_{exp}}-T_{1_{calc}}}{T_{1_{calc}}}\right]^2 = \sum\left[\frac{T_{1_{exp}}}{T_{1_{calc}}}-1\right]^2 \qquad (6.17)$$

Die sich ergebenden Rotationsdiffusionskonstanten können sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Um eine Entzerrung der durch Gl. (6.17) aufgespannten Fläche zu erreichen und Iterationsschritte vergleichbarer Länge in R_x, R_y und R_z zu erzielen, werden deshalb nicht die Rotationsdiffusionskonstanten, sondern ihre Logarithmen angepaßt. Vergleiche zeigten, daß hierdurch die Konvergenz der Anpassung verbessert wird und außerdem auch bei stark differierenden Werten für R_x, R_y und R_z die relativen Fehler der Anpassung annähernd gleich groß sind.

Rechnungen zur Lösung der Woessner-Huntress-Gleichungen wurden bereits von Berger, Kreissl, Grant und Roberts (19) durchgeführt. Die Autoren wenden ebenfalls das Simplex-Verfahren an, minimieren jedoch die Summe der Abweichungsquadrate der Relaxationsraten. Dies hat zur Folge, daß die Anpassung hauptsächlich durch die kurzen Relaxationszeiten bestimmt wird, was ihrer Bedeutung nicht entspricht. Gerhards (62, 20) minimiert eine aus Gl. (6.17) abgeleitete Bestimmungsgröße, paßt jedoch direkt die Rotationsdiffusionskonstanten an, ohne sie logarithmisch zu transformieren. Rechnungen mit dieser Methode zeigten, daß bei stark anisotroper Rotation die Werte der kleinen Rotationsdiffusionskonstanten während der Anpassung stark schwankten und auch physikalisch nicht sinnvolle negative Werte annahmen.

6.2.2. Berechnungen von Rotationsdiffusionskonstanten bei unbekannter Orientierung der Rotationsachsen

Die in Abschn. 6.2.1 beschriebenen Verfahren nehmen an, daß die Rotationsachsen die gleiche Orientierung wie die Trägheitsachsen haben. Falls die Lage der Rotationsachsen jedoch anhand der gemessenen T_1-Daten mit angepaßt werden soll, sind die Verfahren in dieser Form nicht anwendbar, da die Winkel ϕ und θ der Vektoren zwischen C- und H-Atomen zu den Rotationsachsen nicht mehr als durch die Molekülgeometrie festgelegte Konstanten, sondern als Funktionen der Orientierung der Rotationsachsen anzusehen sind. Das Anpassungsprogramm wurde deshalb so ergänzt, daß dieser funktionale Zusammenhang mit berücksichtigt werden kann. Zu Beginn der Iteration fallen die Trägheitsachsen des Moleküls mit den als räumlich fixiert angenommenen Rotationsachsen zusammen. Die Winkel ϕ und θ haben in diesem Fall die gleichen Werte wie bei der Parameteranpassung nach Abschn. 6.2.1. In weiteren Rechenschritten wird das Molekül im Raum gedreht, sodaß die Matrix seiner Trägheitskoordinaten $\underline{\underline{X}}$ in die Matrix $\underline{\underline{X}}'$ im Rotationsachsensystem überführt wird. Die Moleküldrehung wird definiert durch die drei Eulerschen Winkel α, β und γ (Definition s. Abb. 6.2).
Die Abbildungsmatrix $R(\alpha,\beta,\gamma)$, die die Drehung des Moleküls beschreibt, hat dann die Form

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma+\cos\alpha\sin\gamma & -\sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma-\sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma+\cos\alpha\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \qquad (6.18)$$

Aus den Koordinaten in $\underline{\underline{X}}'$ können die für die neue Orientierung geltenden Werte für ϕ und θ und aus diesen die Zielgröße Δ berechnet werden. Da neben den drei Rotationsdiffusionskonstanten auch die drei Drehwinkel angepaßt werden müssen, setzt dieses Verfahren die Kenntnis von mindestens sechs unterschiedlichen Relaxationszeiten voraus.

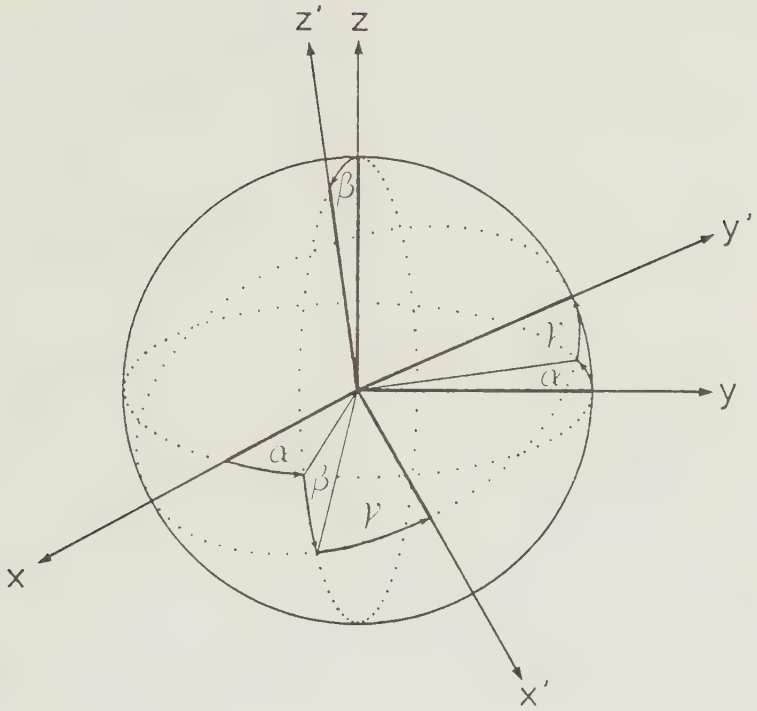


Abb. 6.2 Definition der Eulerschen Winkel zur Beschreibung der Drehung eines Koordinatensystems
α : Drehung um alte z-Achse
β : Drehung um neue $y^{(1)}$-Achse
γ : Drehung um neue $z^{(2)}$-Achse

6.2.3. Ablauf des Programms zur Lösung der Woessner-Huntress-Gleichungen

Das Programm zur Lösung der Woessner-Huntress-Gleichungen besteht aus sechs Segmenten:

a) Einlesen der Molekülkoordinaten, gemessener T_1-Daten und weiterer Steuerinformationen. Angabe des Typs der Rotation (isotrop, symmetrisch, anisotrop).

b) Transformation der Koordinaten ins Trägheitskoordinatensystem.
c) Berechnung der Parameter r, ϕ und θ unter der Annahme, daß Rotationsachsen und Trägheitsachsen zusammenfallen. Aus diesen Werten werden die geometrieabhängigen Terme der Funktion $f(\Psi,R)$ berechnet, die während der ganzen Rechnung beibehalten werden, wenn die Orientierung der Rotationsachsen nicht variiert werden soll.
d) Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten mit dem Simplex-Verfahren nach Nelder und Mead (61) unter der Annahme, daß Rotationsachsen und Trägheitsachsen die gleiche Orientierung haben. Ausgangspunkt der Optimierung ist ein Startsimplex bei den Werten $R_x=R_y=R_z=10^{10}$ rad s^{-1}.
e) Falls die Orientierung der Rotationsachsen mit angepaßt werden soll, werden ausgehend von den Resultaten aus d) die Rotationsachsen variiert und die optimalen Drehwinkel und die zugehörigen Rotationsdiffusionskonstanten berechnet.
f) Ausgabe der Resultate:
Drehwinkel zwischen Rotationsachsen und Trägheitsachsen,
Rotationsdiffusionskonstanten,
durch Optimierung berechnete Relaxationszeiten,
Reststreuung der angepaßten Daten.

Abbruchkriterium der Parameteranpassung ist entweder das Überschreiten einer vorgegebenen Anzahl von Iterationsschritten oder die Ausführung von mehreren aufeinander folgenden Iterationsschritten, ohne daß eine Verbesserung der Anpassung erreicht wird. Letztere Bedingung ist gleichbedeutend mit dem Erreichen der Rechengenauigkeitsschranke.

Bedingt durch die logarithmische Transformation der Rotationsdiffusionskonstanten konnte die Konvergenz des Optimierungsverfahrens beträchtlich verbessert werden. Insbesondere werden keine Randminima bei R=0 oder bei negativen Werten gefunden, wie sie bei dem Verfahren von Gerhards auftreten konnten. Iterationen, bei denen die Startparameter geändert wurden, ließen neben den optimal angepaßten Werten von R_x, R_y und R_z keine Nebenminima erkennen.

7. Messung der Relaxationszeiten des Dicyclopentadiens und Interpretation der Ergebnisse

7.1. Messung der longitudinalen Relaxationszeiten

7.1.1. Apparative Voraussetzungen und Probenvorbereitung

Die Messungen von NMR-Spektren zur Bestimmung longitudinaler Relaxationszeiten wurden an einem Spektrometer Bruker WH-90* mit einer Magnetfeldstärke von 2.11 T (entspr. 90 MHz ^{1}H-Resonanzfrequenz) durchgeführt, das mit einem Rechner B-NC12** ausgerüstet ist. Der Spektrometerrechner ist über eine serielle Datenleitung mit einem Minicomputer PDP-11/34*** verbunden. Für die Messungen wurde ein von Fröhlich (63) entwickelter Probenkopf eingesetzt, der in einem weiten Temperaturbereich die Temperierung mit einer Genauigkeit besser als 0.1° ermöglicht. Hierdurch ist sowohl bei kontinuierlicher als auch bei zeitweiliger ("gated decoupling") Einstrahlung der Entkopplerleistung (30 W-Breitband-Protonenentkopplung) im gesamten Probenvolumen eine gleichbleibende Temperatur gewährleistet.

Zur Bestimmung von NOE-Faktoren wurden ergänzende Messungen an einem handelsüblichen Spektrometer Bruker WP-80* durchgeführt, an dem experimentelle Techniken möglich sind, die das WH-90 nicht zuläßt.

Das hier untersuchte Dicyclopentadien§ (3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methano-1H-inden) wurde als 1-2 molare Lösung in C_6D_6, Aceton-d_6, C_6D_{12} und $CDCl_3$§§ gemessen. Das Lösungsmittel diente gleichzeitig als interner Deuterium-Lock. Die Proben wurden durch mehrere Entgasungszyklen (Einfrieren-Evakuieren-Auftauen) vom Sauerstoff befreit und anschließend unter Vakuum in 10 mm - Probenröhrchen eingeschmolzen.

---

* Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten

** Bruker B-NC12, baugleich mit Nicolet 1080 (Nicolet Instruments, Madison, Wisconsin, USA)

*** Digital Equipment Corporation, Maynard, Massachusetts, USA

§ Hersteller: Merck-Schuchard, Hohenbrunn; Reinheit: 95%

§§ alle deuterierten Lösungsmittel von E. Merck, Darmstadt; Qualität: Uvasol

7.1.2. Durchführung der Messungen

Das ^{13}C-NMR-Spektrum des Dicyclopentadiens besteht aus zwei getrennten Bereichen, die durch die olefinischen (130-136 ppm) bzw. aliphatischen (30-60 ppm) Kohlenstoffe hervorgerufen werden (Abb. 7.1).

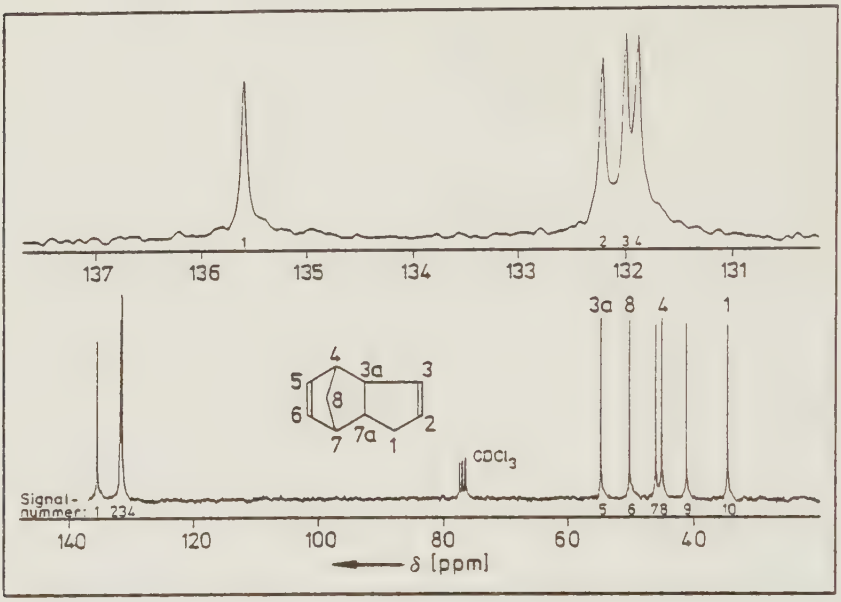


Abb. 7.1 ^{13}C-NMR-Spektrum des Dicyclopentadiens (50 %ige Lösung in $CDCl_3$). Die nicht bezeichneten Signale sind in der Literatur nicht oder widersprüchlich zugeordnet (siehe auch Tab. 7.5).

Die beiden Bereiche wurden bei allen Proben getrennt vermessen, um eine bessere Auflösung der Frequenzachse zu erhalten, als bei der Aufnahme des gesamten Spektrums möglich ist. Zur Messung der Relaxationszeiten wurden mit der APS-Methode (45) Spektren bei 32 verschiedenen Wartezeiten aufgenommen mit Sweepweiten von 150 oder 300 Hz (Olefine) bzw. 600 Hz (Aliphaten). Die FIDs (4K Daten) wurden durch Nullenergänzung auf die doppelte Länge erweitert, um im transformierten Spektrum eine höhere Punktdichte zu erhalten, am Spektrometerrechner Fourier-transformiert, phasen-

korrigiert und anschließend zur weiteren Auswertung an die PDP-11/34 übergeben.

Die Berechnung der Signalintensitäten erfolgte nach dem in Kap. 5 beschriebenen Verfahren. Aus den so erhaltenen Intensitäten wurden die Relaxationskurven nach Abschn. 4.3.2 angepaßt und die Vertrauensbereiche der Parameter berechnet (95%- Signifikanzniveau). Für jede Probe wurden mindestens zwei voneinander unabhängige Messungen durchgeführt. Die Probentemperatur betrug bei allen Messungen 25.0±0.1° C. Die Ergebnisse der T_1-Messungen sind in Tab. 7.1 gezeigt.

Signal-Nr.	δ [ppm] ($\delta_{TMS}=0$)	T_1 [s] von Dicyclopentadien in: C_6D_6	Aceton-d_6	C_6D_{12}	$CDCl_3$
1	135.6	11.46±3%	13.50±3%	12.96±6%	14.86±4%
2	132.2	9.90±4%	10.41±3%	14.74±6%	12.26±4%
3	132.1	9.10±4%	8.76±3%	10.54±8%	11.32±4%
4	131.9	12.83±4%	14.50±3%	13.52±6%	12.92±4%
5	54.8	10.97±3%	12.40±3%	13.61±3%	14.22±3%
6	50.3	5.48±3%	6.04±3%	6.28±3%	5.86±3%
7	46.3	12.55±3%	11.14±3%	13.69±3%	13.79±3%
8	45.3	13.16±3%	12.91±3%	15.02±3%	15.84±3%
9	41.3	10.08±3%	10.92±3%	11.74±3%	13.02±3%
10	34.7	6.14±3%	6.43±3%	7.42±3%	7.05±3%

Tab. 7.1 Longitudinale Relaxationszeiten T_1 und Vertrauensbereiche (95%) der ^{13}C-Signale des Dicyclopentadiens in verschiedenen Lösungsmitteln

Um den dipolaren Anteil der Relaxationszeiten zu bestimmen, wurden Messungen der NOE-Faktoren mit der 'gated-decoupling'-Methode (24) durchgeführt. Hierbei wurden - abgesehen vom Betrieb des Entkopplers - alle anderen Parameter gegenüber den T_1-Messungen nicht verändert. Vor der Aufnahme jedes FIDs wurde eine Pause von der 10fachen Länge der längsten Relaxationszeit gemacht um sicherzustellen, daß die gekoppelten C-H-Spinsysteme

wieder zum thermischen Gleichgewicht zurückgekehrt waren (64). Für jede Probe wurden mindestens 5 NOE-Messungen durchgeführt. Innerhalb der statistischen Streuung der erhaltenen Daten konnte für keines der Signale eine Abweichung der NOE-Faktoren vom theoretischen Maximum η_c=1.988 gemessen werden.

Zur Untermauerung dieser Ergebnisse wurden zusätzliche Messungen an einem Spektrometer Bruker WP-80 durchgeführt, das die alternierende Durchführung von unterschiedlichen Experimenten erlaubt. Es wurden im Wechsel FIDs bei konstanter Protonenentkopplung und mit 'gated decoupling' gemessen und in getrennten Speicherbereichen akkumuliert. Hierdurch wird erreicht, daß Meßfehler durch langsame Änderungen von Geräte- oder Probenparametern auf beide Messungen gleich stark einwirken und somit deren Vergleichbarkeit nicht beeinträchtigen. Nach Beendigung der Akkumulation wurden sämtliche Datenpunkte des unter konstanter Entkopplung gemessenen FIDs durch $1+\eta_c$=2.988 dividiert und vom anderen FID subtrahiert. Falls die Relaxation nur durch die dipolare Wechselwirkung hervorgerufen wird, sind nach der Fourier-Transformation des Differenz-FIDs keine Restsignale mehr erkennbar. Dies ist bei allen untersuchten Proben in sehr guter Näherung gegeben (s. Abb. 7.2).

Die Experimente ergaben bei allen Signalen NOE-Faktoren, die um weniger als 3% vom theoretischen Maximalwert η_c=1.988 abwichen, sodaß die Annahme einer ausschließlich dipolaren Relaxation gerechtfertigt ist.

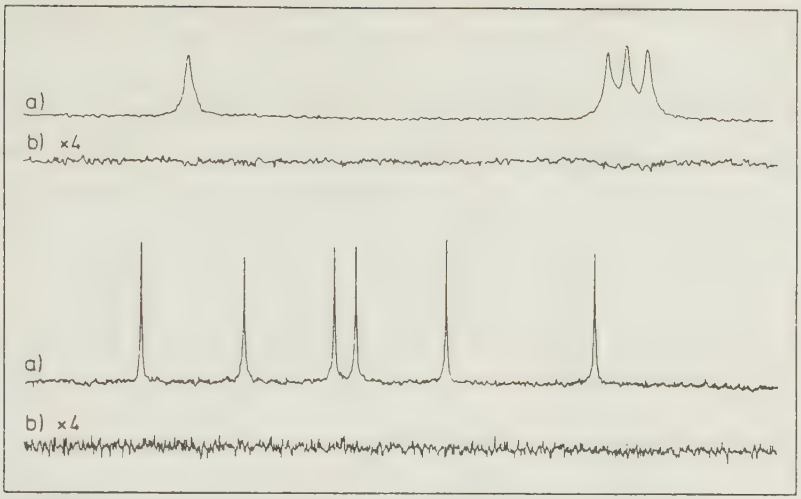


Abb. 7.2 Spektrum des Dicyclopentadiens
a) ohne Overhauser-Verstärkung
b) verbleibendes Spektrum nach Subtraktion des (1/2.988)-fachen des Overhauser-verstärkten Spektrums

7.2. Zuordnung des ^{13}C-Spektrums des Dicyclopentadiens anhand longitudinaler Relaxationszeiten

7.2.1. Bisheriger Kenntnisstand

Die Signale im ^{13}C-Spektrum des Dicyclopentadiens konnten bisher nicht eindeutig zugeordnet werden. Der olefinische Teil des Spektrums enthält drei eng benachbarte Signale, deren Zuordnung aufgrund ihrer geringen chemischen Verschiebungsdifferenzen mit den Standardmethoden der NMR-Spektroskopie (z.B. Inkrementenregel) nicht möglich ist. Neben dieser Unsicherheit bestehen in der Literatur darüberhinaus weitergehende Differenzen in der Interpretation des Signals bei 135.6 ppm sowie der Zuordnung der Signale bei 46.3 ppm und 41.3 ppm (s. Tab. 7.2).

Signal-Nr.	δ [ppm] (δ_{TMS}=0)	Zuordnung der C-Atome des Dicyclopentadiens		
		Bremser (65)		
		nach Johnson und Jankowski (66)	nach Sadtler-Spektrenkatalog (67)	Nakagawa et al.(68)
1	135.6	2	2	3
2	132.2	3*	3*	6*
3	132.1	5*	5*	2
4	131.9	6*	6*	5*
5	54.8	3a	3a	3a
6	50.3	8	8	8
7	46.3	7a	7	7
8	45.3	4	4	4
9	41.3	7	7a	7a
10	34.7	1	1	1

Tab. 7.2 Zuordnung der C-Atome des Dicyclopentadiens zu den Signalen des ^{13}C-NMR-Spektrums. Die δ-Werte wurden aus Ref. (68) übernommen. Unsichere Zuordnungen sind durch * gekennzeichnet (siehe auch Tab. 7.5).

Während in der Orginalarbeit von Johnson und Jankowski auf die Interpretation der Signale bei 46.3 ppm und 41.3 ppm nicht eingegangen wird, ordnet Bremser ihnen die Kohlenstoffatome C-7a bzw. C-7 zu. Dies steht im Widerspruch zu den anderen angeführten Arbeiten.

Unterschiedliche Zuordnungen existieren auch für das Signal bei 135.6 ppm. Johnson und Jankowski sowie der Sadtler-Katalog schreiben dieses Signal dem Atom C-2 zu, während es von Nakagawa et al. als C-3 interpretiert wird. Letztere stützen sich hierbei auf den Vergleich mit dem 1-Hydroxy-Derivat. Aus den Inkrementenregeln (siehe z.B. Pretsch et al. (69)) sind durch die Substitution mit der OH-Gruppe für C-2 und C-3 β- und γ-Effekte von ca. 4 ppm bzw. -0.5 ppm zu erwarten. Dies steht in gutem Einklang mit den Spektren, wenn das Signal bei 135.6 ppm als zu C-3 gehörend angesehen wird. Das Kohlenstoffatom C-3

erscheint somit in der Gruppe bei 132 ppm und wird von Nakagawa et al. als das mittlere Signal (132.1 ppm) angesehen.

Falls man die Zuordnung von C-3 bei Nakagawa et al. offen läßt, stehen somit bei jeweils 6 Zuordnungsmöglichkeiten für die Signalgruppe bei 132 ppm insgesamt 18 Möglichkeiten der Spektrenzuordnung zur Diskussion.

7.2.2. Anwendbarkeit der Woessner-Huntress-Theorie zur Signalzuordnung in ^{13}C-Spektren

Durch die Woessner-Huntress-Theorie wird eine eindeutige Beziehung zwischen der Molekülgeomtrie und longitudinalen Relaxationszeiten hergestellt. Wie in Kap. 6 beschrieben wurde, können anhand der experimentell bestimmten Relaxationszeiten bei bekannter Molekülgeometrie die Rotationsdiffusionskonstanten des Moleküls berechnet werden, indem eine Anpassungsgröße $\Delta(R_x,R_y,R_z)$ (s. Gl. (6.17)) minimiert wird.

Die Größe Δ, die ein Maß für die Güte der Anpassung ist, kann auch benutzt werden, um anhand von T_1-Daten eine Entscheidung zwischen mehreren alternativen Möglichkeiten der Signalzuordnung eines NMR-Spektrums zu treffen (20). Voraussetzung hierfür ist jedoch die Kenntnis der Molekülgeometrie. Falls das Gleichungssystem zur Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten überbestimmt ist (bei anisotroper Rotation eines starren Moleküls um seine Trägheitsachsen: mehr als drei nicht äquivalente C-Atome), ergibt sich bei fehlerhafter Zuordnung der Signale zu den C-Atomen im Regelfall (falls die zur Diskussion stehenden Signale unterschiedliche Relaxationszeiten zeigen), ein Datensatz von T_1-Werten, der mit der Molekülgeometrie nicht konsistent ist. Dies äußert sich in einer schlechten Anpassung der Rotationsdiffusionskonstanten, da in diesem Fall nicht alle Relaxationszeiten des Moleküls durch das gleiche Rotationsverhalten beschrieben werden können. Die Anpassungsgröße Δ wird folglich bei einer fehlerhaften Signalzuordnung einen größeren Wert haben als bei korrekter Zuordnung der Signale.

Das Dicyclopentadien ist sehr gut für diese Untersuchungen geeignet, da es ein starres tricyclisches Gerüst aus 10 nicht

äquivalenten Kohlenstoffatomen besitzt und somit keine der Bewegung des gesamten Moleküls überlagerten Bewegungen einzelner Molekülsegmente zu berücksichtigen sind.

7.2.3. Geometrie des Dicyclopentadien-Moleküls

Die Geometrie des Dicyclopentadiens wurde aus Kraftfeldrechnungen erhalten. Hierzu wurde ein Programm eingesetzt, das das von Allinger (70) 1977 beschriebene Kraftfeld "MM2" verwendet*. Die Rechnungen führten zu einem Energieminimum bei der in Abb. 7.3 gezeigten Struktur (weitergehende Angaben s. Anhang D.1 und D.2). Weitere Minima, die auf andere Strukturen führen, wurden nicht gefunden.

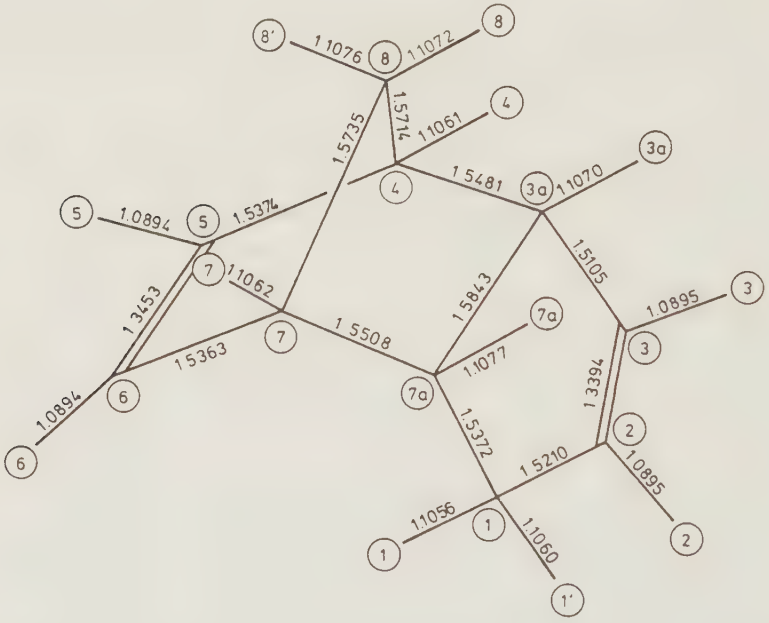


Abb. 7.3 Geometrie des Dicyclopentadiens aus Kraftfeldrechnungen mit dem MM2-Kraftfeld

---

* Für die Durchführung der Rechnungen sei Herrn Dr. O. Ermer (Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum) gedankt.

Die hier berechnete Geometrie stimmt sehr gut mit Strukturdaten überein, die durch Kraftfeld- und ab initio-Rechnungen (71, 72) sowie Mikrowellen- und Elektronenbeugungsmessungen (73) an Vergleichssubstanzen erhalten wurden. Bemerkenswert an der Geometrie ist, daß die Doppelbindung zwischen C-5 und C-6 nicht planar ist. Die Ebenen C-4/C-5/C-6/C-7 und H-5/C-5/C-6/H-6 sind um 5^{o} gegeneinander geneigt, sodaß die olefinischen Protonen von der CH_2-Brücke fortweisen. Dieses Ergebnis wurde auch bei anderen überbrückten Olefinen durch Kraftfeld- und ab initio-Rechnungen erhalten (71, 72) und begründet durch eine Vergrößerung des Torsionswinkels zwischen den olefinischen Protonen und den Brückenkopfprotonen, wodurch eine energetisch ungünstige Torsionsspannung vermieden wird (72).

7.2.4. Zuordnung der Signale des C-7 und C-7a des Dicyclopentadiens

Zuerst wurden anhand von Relaxationszeiten die Signale bei 46.3 ppm und bei 41.3 ppm zugeordnet. Hierzu wurden für alle Proben aus den Relaxationszeiten die Rotationsdiffusionskonstanten angepaßt. Die Rechnungen wurden durchgeführt für beide Zuordnungsmöglichkeiten. Die olefinischen Signale, deren Zuordnung unbekannt war, wurden bei den Anpassungen nicht berücksichtigt. Bei allen Rechnungen zeigte sich, daß die Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten bei der Zuordnung mit C-7 bei 46.3 ppm und C-7a bei 41.3 ppm den geringeren Restfehler ergibt (Tab. 7.3).

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Zuordnung der Signale bei 46.3 ppm zu C-7 und bei 41.3 ppm zu C-7a mit den experimentellen Ergebnissen besser vereinbar ist. Dies steht im Einklang mit der in Ref. (67) angegebenen Zuordnung sowie mit den Ergebnissen von Nakagawa et al. (68). Diese leiten ihre Entscheidung aus dem Vergleich mit dem Spektrum des 1-Hydroxy-Derivates ab, von dem aus durch Anwendung der Inkrementenregeln auf die Lage der Signale von C-7 und C-7a im Spektrum des Dicyclopentadiens geschlossen wird.

	C-7 = 46.3 ppm C-7a = 41.3 ppm				C-7a = 46.3 ppm C-7 = 41.3 ppm			
Lösungs-mittel	R_x	R_y	R_z	Δ	R_x	R_y	R_z	Δ
	$[10^{10}$ rad $s^{-1}]$				$[10^{10}$ rad $s^{-1}]$			
C_6D_6	5.30	2.99	4.09	0.0093	3.37	3.09	5.41	0.0489
Aceton-d_6	4.40	4.07	4.05	0.0199	4.26	4.09	4.12	0.0205
C_6D_{12}	5.23	3.61	5.22	0.0261	3.83	3.66	6.29	0.0398
$CDCl_3$	3.37	2.35	9.06	0.0165	2.92	2.45	9.71	0.0217

Tab. 7.3 Berechnete Rotationsdiffusionskonstanten des Dicyclopentadiens sowie Fehlerquadratsummen Δ der Anpassungen bei verschiedenen Zuordnungen der C-Atome zu den Signalen des ^{13}C-Spektrums

7.2.5. Zuordnung der Signale des olefinischen Teils des Spektrums des Dicyclopentadiens

Bei der Interpretation des Signals bei 135.6 ppm stehen in der Literatur zwei Zuordnungen zur Diskussion: Nakagawa et al. (68) ordnen es dem Kohlenstoff C-3 zu, während in den Spektrenkatalogen (65, 66, 67) hierfür C-2 angegeben ist. Die Zuordnung der drei verbleibenden olefinischen Kohlenstoffatome zu den Signalen bei 132 ppm durch Messung von Dicyclopentadienderivaten und Anwendung der Inkrementenregeln bleibt wegen der geringen chemischen Verschiebungsdifferenzen innerhalb der Gruppe (0.3 ppm) unsicher (C-2 in Ref. 68) bzw. wurde nicht durchgeführt. Da für die Signale bei 132 ppm jeweils 6 verschiedene Zuordnungsmöglichkeiten bestehen, stehen somit für die Beschreibung der olefinischen Signale 12 Möglichkeiten offen. Für diese wurden aus den experimentell bestimmten Relaxationszeiten die Rotationsdiffusionskonstanten und die theoretisch erwarteten Relaxationszeiten berechnet. Die hierbei verbleibenden Restfehler der Anpassungen sind in Abb. 7.4 für die verschiedenen Zuordnungen der Olefinsignale aufgetragen.

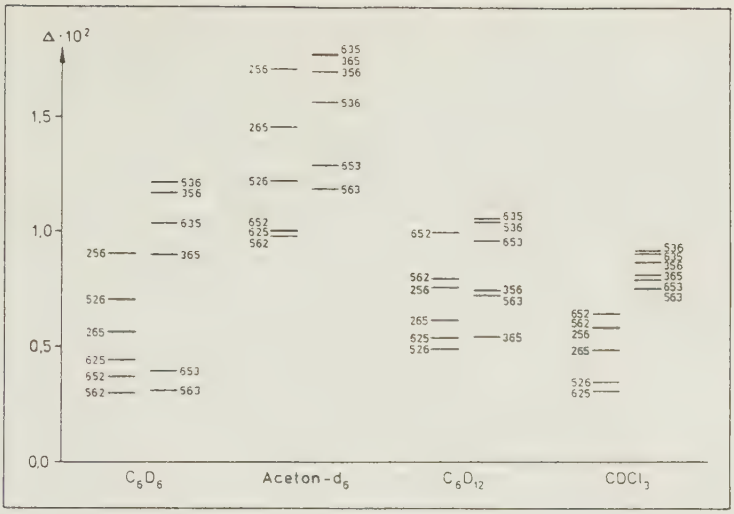


Abb. 7.4 Restfehler der Anpassung der Rotationsdiffusionskonstanten des Dicyclopentadiens für verschiedene Zuordnungen der Olefinsignale. Für jedes Lösungsmittel sind links die Werte für C-3 bei 135.6 ppm und rechts für C-2 bei 135.6 ppm aufgetragen. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome der Signalgruppe bei 132 ppm (Signale 2, 3, 4) ist in der Reihenfolge fallender chemischer Verschiebung im Diagramm eingetragen.

Die Rechnungen zeigen, daß bei allen Proben die bessere Anpassung erreicht wird, wenn man das Signal Nr. 1 dem Kohlenstoff C-3 zuschreibt. Während sich für die in C_6D_6 gelöste Probe hierzu keine eindeutige Aussage treffen läßt, da sich für beide möglichen Zuordnungen die Restfehler der Anpassungen nur um 4% unterscheiden, ist bei den übrigen Proben die Entscheidung gesichert. Falls das Signal 1 durch C-2 hervorgerufen würde, ergäben sich dort Restfehler, die um 11% (C_6D_{12}) bis 146% ($COCl_3$) größer wären als bei der Zuordnung zu C-3. Die Zuordnung von C-3 zum Signal bei 135.6 ppm wird unterstützt durch den von Nakagawa et al. (68) durchgeführten Vergleich mit dem Spektrum des

1-Hydroxy-Derivates und die Vorhersage der Signallagen im unsubstituierten Dicyclopentadien mit Hilfe der Inkrementenregeln.

Die sichere Interpretation der Signale bei 132 ppm anhand der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Relaxationszeiten ist nicht möglich. Während die Rechnungen für die in C_6D_{12} und $CDCl_3$ gelösten Proben für die bei Nakagawa et al. angegebene Zuordnung sprechen (C-2 liefert das mittlere Signal (132.1 ppm) der Dreiergruppe), ergeben sich für die in C_6D_6 und Aceton-d_6 gelösten Proben optimale Anpassungen für die Zuordnung von C-2 zu dem Signal bei 131.9 ppm (siehe auch Anhang C.3).

Die als Erklärung dieser Diskrepanz mögliche Annahme, daß die Anordnung der Signale in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich ist, konnte durch Messungen von Konzentrationsreihen verworfen werden. Die Variation des Lösungsmittels von 20% $CDCl_3$/ 80% C_6D_6 zu 100% $CDCl_3$ liefert eine diamagnetische Verschiebung der Olefinsignale um ca. 0.3 ppm (bezogen auf $CDCl_3$); die Beträge der chemischen Verschiebungen innerhalb der Olefinsignale differieren jedoch um weniger als 0.05 ppm. Ein Anhaltspunkt zur Auflösung dieser Widersprüche ergibt sich, wenn man die sich aus den Rechnungen ergebenden Rotationsdiffusionskonstanten betrachtet (Tab. 7.4).

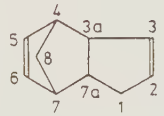
Es ist physikalisch sinnvoll anzunehmen, daß die Dicyclopentadienmoleküle um die Achse des kleinsten Trägheitsmomentes (z-Achse) schneller rotieren als um Achsen senkrecht hierzu, da das Molekül annähernd kugelförmig ist (Verhältnis größter/kleinster Durchmesser ca. 1.5) und eine über das Volumen gleichmäßige Massenverteilung besitzt. Eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel kann allein über die π-Systeme der Doppelbindungen hervorgerufen werden. Diese Effekte sind zwar im NMR-Spektrum meßbar (s.o.), aber es werden sich bei den hier gewählten Lösungsmitteln keine Assoziate ausbilden, die so stabil sind, daß sie als eine Einheit aufzufassen sind, deren Rotationsverhalten als ganzes betrachtet werden muß. Analysiert man Tab. 7.4 unter dem Aspekt, daß nur solche Zuordnungen zugelassen sind, bei denen sich die größten Rotationsdiffusionskonstanten für die z-Achse ergeben und die übrigen Anpassungen als physikalisch nicht sinnvolle, durch statistische Meßfehler in T_1 hervorgerufene Minima aufzu-

Zuordnung der Signalgruppe bei 132 ppm; Kohlenstoff-Nr.	Restfehler der Anpassung $\Delta \cdot 10^2$	Rotationsdiffusionskonstanten $[10^{10}\ rad\ s^{-1}]$ R_x	R_y	R_z
	in C_6D_6			
562	0.297	5.92	4.25	2.44
526	0.703	3.34	2.59	5.34
652	0.369	6.78	4.31	2.46
256	0.903	4.41	3.04	4.55
625	0.441	4.43	2.53	5.06
265	0.564	5.03	2.81	4.39
	in Aceton-d_6			
562	0.981	7.15	5.15	2.32
526	1.220	3.11	2.91	6.91
652	1.062	6.96	5.27	2.34
256	1.710	3.85	3.43	5.43
625	1.052	3.66	2.61	6.47
265	1.454	4.59	3.12	5.08
	in C_6D_{12}			
562	0.796	6.25	4.34	4.13
526	0.488	4.04	3.14	6.83
652	0.996	5.61	4.68	4.33
256	0.758	6.50	5.25	3.42
625	0.537	3.85	3.20	7.03
265	0.613	7.06	5.00	3.35
	in $COCl_2$			
562	0.582	5.87	3.76	4.89
526	0.345	4.59	3.06	6.41
652	0.539	5.75	3.81	4.93
256	0.582	5.25	3.51	5.51
625	0.304	4.75	3.03	6.36
265	0.484	5.45	3.43	5.43

Tab. 7.4 Aus den Woessner-Huntress-Gleichungen berechnete Rotationsdiffusionskonstanten des Dicyclopentadiens für verschiedene Zuordnungen der Signalgruppe bei 132 ppm.

fassen sind, so ergibt sich für alle Proben, daß das mittlere Signal der Gruppe bei 132 ppm durch C-2 hervorgerufen wird. Die Zuordnung der beiden anderen Signale zu C-5 und C-6 bleibt weiterhin unklar. Die Interpretation des mittleren Signals als C-2 stimmt mit den Angaben bei Nakagawa et al. überein. Legt man allein die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Relaxationszeiten zugrunde, ist diese Zuordnung jedoch nur als Spekulation zu bewerten und sollte als Ausgangspunkt für weitere Messungen mit höherer Genauigkeit dienen. Berücksichtigt man den Fortschritt der Gerätetechnik auf dem Gebiet der NMR-Spektroskopie in den letzten Jahren (das hier benutzte NMR-Spektrometer stellt den Stand der Technik von 1973 dar), so sollte mit den heute verfügbaren Geräten und unter Einsatz der in dieser Arbeit entwickelten Techniken zur Auswertung von T_1-Experimenten die Zuordnung der Signale des Dicyclopentadiens anhand der Relaxationszeiten eindeutig durchführbar sein. Zusammenfassend sind in Tab. 7.5 die in der Literatur sowie in dieser Arbeit beschriebenen Signalzuordnungen im Spektrum des Dicyclopentadiens gegenübergestellt.

	Kohlenstoff-Nr.									
Johnson und Jankowski (66)	2	3*5*6*		?	8	?	?	?	1
Bremser (65) nach Ref. (66)	2	3*5*6*		3a	8	7a	4	7	1
Bremser (65) nach Ref. (67)	2	3*5*6*		3a	8	7	4	7a	1
Nakagawa et al. (68)	3	6*2 5*		3a	8	7	4	7a	1
diese Arbeit	3	6*2*5*		3a	8	7	4	7a	1



Tab. 7.5 Unterschiedliche in der Literatur beschriebene Signalzuordnungen im Spektrum des Dicyclopentadiens
(? : nicht beschrieben; * : vertauschbare Zuordnung)

7.3. Abschätzung der Rotationsdiffusionskonstanten

Unter der Annahme, daß die Signalzuordnung mit C-3 bei 135.6 ppm und C-2 bei 132.1 ppm (mittleres Signal der Gruppe) korrekt ist, wurde das Bewegungsverhalten des Dicyclopentadiens untersucht. Um die Fehlergrenzen der berechneten Rotationsdiffusionskonstanten abschätzen zu können, wurde untersucht, wie stark sich die Meßfehler der Relaxationszeiten auf die optimalen Werte der Rotationsdiffusionskonstanten auswirken. Hierzu wurden die experimentell bestimmten Relaxationszeiten ihren Vertrauensbereichen entsprechend mit normalverteiltem Rauschen belegt. Für die so erhaltenen Datensätze wurden die Rotationsdiffusionskonstanten optimiert. Diese Rechnungen wurden für alle Proben und die verbleibenden alternativen Signalzuordnungen (C-5 und C-6) je 50mal durchgeführt, um zu einer statistisch repräsentativen Lösungsmenge zu gelangen. Der Mittelwert der Ergebnisse und die geschätzten Vertrauensbereiche sind in Tab. 7.6 gezeigt.

Für die alternativen Signalzuordnungen ergeben sich keine charakteristischen Unterschiede in den berechneten Rotationsdiffusionskonstanten. Die erhaltenen Werte sind gut mit den für Moleküle ähnlicher Größe berechneten Resultaten vereinbar (22, 3, 20). Eine weitergehende Interpretation der Daten, wie z.B. eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Signalzuordnungen oder eine Korrelation der Rotationsdiffusionskonstanten mit der Viskosität der Lösungsmittel ist nicht möglich. Um verläßliche Werte für die Rotationsdiffusionskonstanten berechnen zu können, wäre noch eine deutliche Steigerung der Genauigkeit der T_1-Messungen nötig. Die Rechnungen zeigen, daß schon Ungenauigkeiten in T_1 von 2-3% Fehler in den berechneten Rotationsdiffusionskonstanten von 30% hervorrufen können.

Lösungsmittel	Rotationsdiffusionskonstanten $[10^{10}$ rad $s^{-1}]$		
	Signalzuordnung: 3 6 2 5		
	R_x	R_y	R_z
C_6D_6	4.46±0.30	2.54±0.17	5.05±0.35
Ac-d_6	3.59±0.26	2.64±0.39	6.65±0.38
C_6D_{12}	3.79±0.63	3.85±0.69	6.96±0.71
$CDCl_3$	4.50±1.16	2.99±0.65	5.51±1.15
	Signalzuordnung: 3 5 2 6		
	R_x	R_y	R_z
C_6D_6	3.90±0.36	2.70±0.21	5.61±0.55
Ac-d_6	3.12±0.28	2.73±0.18	7.10±0.53
C_6D_{12}	3.95±0.62	3.01±0.30	6.28±0.73
$CDCl_3$	4.51±1.14	2.96±0.65	7.03±2.10

Tab. 7.6 Rotationsdiffusionskonstanten des Dicyclopentadiens und deren geschätzte Vertrauensbereiche (95%). Es wurde die in der Tabelle skizzierte Signalzuordnung für den olefinischen Teil des Spektrums zugrundegelegt.

7.4. Berechnung der Orientierung der Rotationsachsen

Trotz der unzureichenden Genauigkeit des vorliegenden Datenmaterials sollte der Versuch gemacht werden, Anhaltspunkte dafür zu finden, ob eventuell die Rotationsachsen nicht mit den Trägheitsachsen des Moleküls zusammenfallen. Hierzu wurden stellvertretend für alle Proben und zur Diskussion stehenden Signalzuordnungen die Datensätze von C_6D_6 und $CDCl_3$ untersucht, bei denen das mittlere Signal der Gruppe bei 1,32 ppm als zu C-2 genörig angenommen wird. Es ergab sich nur bei einem Datensatz der C_6D_6-Probe eine Verbesserung der Anpassung, die sich nicht allein auf die größere Anzahl freier Parameter zurückführen läßt (siehe Tab. 7.7).

Signalzuordnung der Gruppe bei 132 ppm; Kohlenstoff-Nr.	Güte der Anpassung $\Delta \cdot 10^2$	Rotationsdiffusionskonstanten $[10^{10}$ rad $s^{-1}]$ R_x	R_y	R_z
	in C_6D_6			
526	a) 7.030	3.94	2.69	5.34
	b) 1.403	5.17	2.28	4.47
525	a) 4.408	4.43	2.53	5.06
	b) 3.910	4.40	2.50	5.11
	in $CDCl_3$			
529	a) 3.449	4.67	3.06	6.41
	b) 2.193	4.81	2.93	6.54
525	a) 3.044	4.76	3.03	6.36
	b) 2.486	4.48	2.87	6.84

Tab. 7.7 Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten des Dicyclopentadiens
a) unter der Annahme, daß die Orientierungen der Rotations- und Trägheitsachsen gleich sind
b) bei gleichzeitiger Optimierung der Orientierung der Rotationsachsen

Um Fehlergrenzen für die Winkel zwischen dem Trägheitsachsensystem und dem Rotationsachsensystem abzuschätzen, wurden die Relaxationszeiten jedes Datensatzes entsprechend ihren Vertrauensbereichen mit Rauschen belegt und 20mal angepaßt. Die Rechnungen mit diesen Daten ergaben, daß die Achse der schnellsten Rotation die gleiche Orientierung wie die Achse des kleinsten Trägheitsmomentes (z-Achse) hat. Die mittlere Orientierung der beiden anderen Rotationsachsen fällt nicht genau mit der x- bzw. y-Achse zusammen. Die Verschiebungen sind aber gering ($\leq 30^\circ$, s. Abb. 7.5) und können durch die (bei 2 der 4 untersuchten Datensätze notwendigerweise) falsche Signalzuordnung sowie durch fehlerhaft

gemessene Relaxationszeiten erklärt werden. Hinweise auf einen Unterschied der Orientierung der Trägheits- und Rotationsachsen sind anhand der hier zur Verfügung stehenden Daten also nicht gegeben.

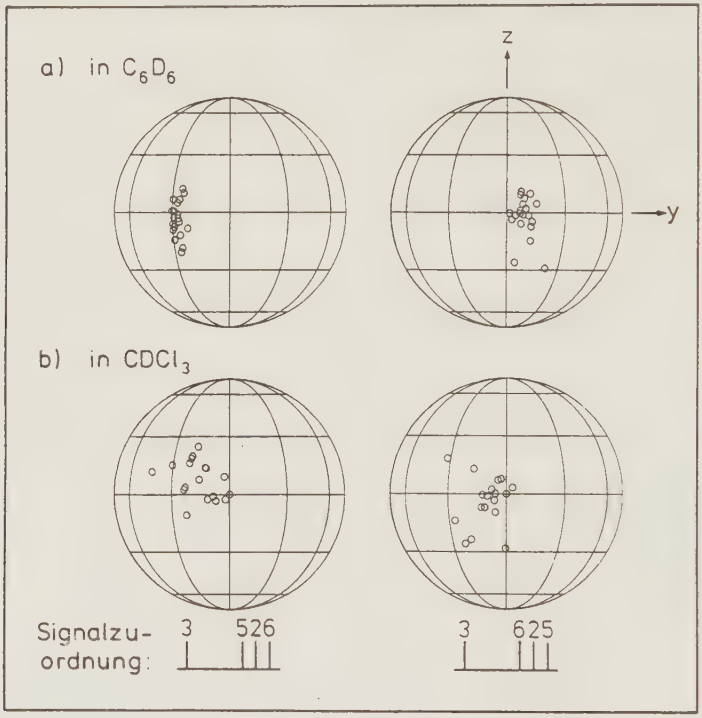


Abb. 7.5 Orientierung der für einige Datensätze optimierten Rotationsachsen. Eingezeichnet sind die Durchtrittspunkte der Rotationsachse D_x durch die Oberfläche einer Kugel, deren Pole auf der Achse des kleinsten Trägheitsmomentes (z-Achse) des Dicyclopentadiens liegen (Ergebnisse aus je 20 Anpassungen). Die Rechnungen wurden durchgeführt für die in Tab. 7.7 beschriebenen Signalzuordnungen.

8. Zusammenfassung

Mit den Woessner-Huntress-Gleichungen steht eine Theorie zur Verfügung, die den Zusammenhang zwischen der Geometrie und Bewegung von Molekülen und den longitudinalen Relaxationszeiten ihrer Atome herstellt. Durch die Messung longitudinaler Relaxationszeiten können also Rückschlüsse auf das Bewegungsverhalten und die Geometrie der untersuchten Substanzen gezogen werden.

Es wurde die Möglichkeit geschaffen, die Woessner-Huntress-Gleichungen als einfach zu benutzendes Instrument zur Signalzuordnung in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie einzusetzen, Hierzu wurden mehrere Teilgebiete bearbeitet:

1.) Es wurde eine Kopplung des Rechners eines FT-NMR-Spektrometers mit einem zentralen Laborrechner aufgebaut. Am Spektrometerrechner wurde hierfür ein Interface gebaut, das die bitserielle Datenübertragung zwischen den Rechnern ermöglicht. Es wurde eine Übertragungsprozedur entwickelt, die den Austausch von Binärdaten bei automatischer Fehlererkennung und -korrektur durchführt. Die Software des Spektrometerrechners wurde außerdem dahingehend erweitert, daß der Spektrometerrechner ein Terminal des Zentralrechners simuliert und somit vom Spektrometer aus der volle Zugriff zu dessen Leistungen möglich ist.

2.) Es wurde ein Programmsystem erstellt, das die durch die Kopplung beider Rechner neu geschaffenen Möglichkeiten dem Benutzer auf einfache Weise zur Verfügung stellt. Neben Routinen zum Laden von am Zentralrechner gespeicherten Programmen des Spektrometerrechners, zum Datenaustausch zwischen den Rechnern und zur Unterstützung der Programmentwicklung für den Spektrometerrechner gehört hierzu ein System zur Planung, automatischen Messung und Auswertung sowie zur Dokumentation von Relaxationsexperimenten. Wesentlich hierbei ist, daß die Messung und Auswertung eines Relaxationsexperimentes parallel ablaufen können, sodaß eine wesentliche Entlastung des Spektrometers erreicht wird.

3.) Die exakte Bestimmung von Signalintensitäten ist ein die Genauigkeit von Relaxationsexperimenten wesentlich bestimmender Faktor. Es wurden Algorithmen entwickelt, durch die einzelne oder überlagerte Lorentzlinien angepaßt werden, die sowohl Absorptions- als auch Dispersionsanteile sowie ein Basisniveau enthalten können. Die Verfahren arbeiten weitgehend unter Verzicht auf iterative Rechenschritte, sodaß gegenüber den bisher benutzten Verfahren zur Linienanpassung ein großer Geschwindigkeitsvorteil erreicht wird.

4.) Zur Lösung der Woessner-Huntress-Gleichungen und zur Berechnung von Rotationsdiffusionskonstanten wurde ein nach der Simplex-Methode arbeitendes Programm entwickelt, das in Erweiterung der üblichen Verfahren auch die Orientierung der Rotationsachsen im Molekül berechnen kann.

5.) Es wurde gezeigt, daß es möglich ist, durch Lösung der Woessner-Huntress-Gleichungen anhand von T_1-Messungen Signalzuordnungen in NMR-Spektren durchzuführen. Die bisher widersprüchliche bzw. unbekannte Zuordnung der Signale des ^{13}-C-Spektrums des Dicyclopentadiens wurde zum großen Teil geklärt und mit den Literaturangaben verglichen. Die Interpretation der drei eng benachbarten Signale bei 132 ppm gelang mit den hier gemessenen Relaxationszeiten nicht.

6.) Für einige der zur Diskussion stehenden Signalzuordnungen wurden die Rotationsdiffusionskonstanten des Dicyclopentadiens berechnet. Die Werte stehen in Übereinstimmung mit den für Moleküle ähnlicher Größe erhaltenen Resultaten. Es zeigt sich, daß die Fehler der gemessenen Relaxationszeiten die Genauigkeit der berechneten Rotationsdiffusionskonstanten sehr stark beeinflussen, sodaß die vorliegende Meßgenauigkeit nicht ausreicht, um aus den Rotationsdiffusionskonstanten weitergehende Aussagen abzuleiten.

7.) Es wurden Woessner-Huntress-Rechnungen durchgeführt, bei denen neben der Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten auch die Orientierung der Rotationsachsen optimiert wurde. Das vorliegende Datenmaterial liefert keinen Hinweis darauf, daß die Trägheits- und die Rotationsachsen des Dicyclopentadiens nicht die gleiche Orientierung besitzen.

9. Literatur

1. R.R. Ernst und W.A. Anderson, Rev. Sci. Instrum. 37, 93 (1966)
2. A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, Oxford 1961
3. E. Breitmaier, K.-H. Spohn und S. Berger, Angew. Chem. 87, 152 (1975)
4. T.C. Farrar und E.D. Becker: Pulse and Fourier Transform NMR. Academic Press, New York 1971
5. J.H. Noggle und R.E. Schirmer: The Nuclear Overhauser Effect, Chemical Applications. Academic Press, New York 1971
6. P. Debye: Polar Molecules. Dover Publications, New York 1928
7. F. Perrin, J. Phys. et le Radium 5, 497 (1934)
8. J.L. Doob, Ann. Math. Statistics 15, 229 (1944)
9. L.D. Favro, Phys. Rev. 119, 53 (1960)
10. R.G. Gordon, J. Chem. Phys. 44, 1830 (1966)
11. J.G. Powles und D.J. Neals, Proc. Phys. Soc. 78, 373 (1961)
12. D.E. Woessner, J. Chem. Phys. 36, 1 (1962)
13. H. Shimizu, J. Chem. Phys. 40, 754 (1964)
14. D.E. Woessner, J. Chem. Phys. 37, 647 (1962)
15. D.E. Woessner, J. Chem. Phys. 42, 1855 (1964)
16. W.T. Huntress, J. Chem. Phys. 48, 3524 (1968)
17. K.F. Kuhlmann, D.M. Grant und R.K. Harris, J. Chem. Phys. 52, 3439 (1970)
18. D.M. Grant, R.J. Pugmire und K.A. Christensen, J. Am. Chem. Soc. 95, 8465 (1973)
19. S. Berger, F.R. Kreissl, D.M. Grant und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 97, 1805 (1975)
20. R. Gerhards, W. Dietrich, G. Bergmann und H. Duddeck, J. Magn. Resonance 36, 189 (1979)
21. H. Beierbeck, R. Martino und J.K. Saunders, Can. J. Chem. 57, 1244 (1979)

22. D.E. Axelson und C.E. Holloway, Can. J. Chem. 58, 1679 (1980)

23. K.L. Craighead, P. Jones und R.G. Bryant, J. Chem. Phys. 63, 1586 (1975)

24. K.F. Kuhlmann und D.M. Grant, J. Chem. Phys. 55, 2998 (1971)

25. T.D. Alger, D.M. Grant und R.K. Harris, J. Phys. Chem. 76, 281 (1972)

26. J.R. Lyerla und D.M. Grant, J. Phys. Chem. 76, 3213 (1972)

27. S.W. Collins, T.D. Alger, D.M. Grant, K.F. Kuhlmann und J.C. Smith, J. Phys. Chem. 79, 2031 (1975)

28. K.H. Ladner, D.K. Dalling und D.M. Grant, J. Phys. Chem. 80, 1783 (1976)

29. J.B. Lambert, R.J. Nienhuis und J.W. Keepers, Angew. Chem. 93, 553 (1981)

30. R.S. Becker, S. Berger, D.K. Dalling, D.M. Grant und R.J. Pugmire, J. Am. Chem. Soc. 96, 7008 (1974)

31. F. Heatley, M.K. Cox, A. Jones und B. Jacques, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1976, 510

32. P. Stilbs und M.E. Moseley, J. Magn. Resonance 33, 209 (1979)

33. J.W. Cooley und J.W. Tukey, Math. Comput. 19, 297 (1965)

34. J.W. Cooper: Programming the Nicolet 1080 Stored Program Computer. Nicolet Instrument Corporation, Madison, Wisconsin 1974

35. BNC Series Instruction Manual. Nicolet Instrument Corporation, Madison, Wisconsin 1974

36. RSX-11M Executive Reference Manual. Digital Equipment Corporation, Maynard, Massachusetts 1977

37. RSX-11M Task Builder Reference Manual. Digital Equipment Corporation, Maynard, Massachusetts 1977

38. BNC-12 1973 NMR Program. Spectrospin AG, Zürich-Fällanden 1973

39. B. Guigas, P. Isakson und G. Pawle: Fourier NMR Package for Aspect 2000. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten 1980

40. M.L. Martin, G.J. Martin und J.-J. Delpuech: Practical NMR Spectroskopy, S. 267. Heyden & Son Ltd., London, Philadelphia und Rheine 1980

41. G.G. McDonald und J.S. Leigh, J. Magn. Resonance 9, 358 (1973)

42. B.W. Bangerter, J. Magn. Resonance 13, 87 (1974)

43. E.S. Mooberry und T.R. Krugh, J. Magn. Resonance 17, 128 (1975)

44. T.R. Krugh und W.C. Schaefer, J. Magn. Resonance 19, 99 (1975)

45. W. Dietrich, G. Bergmann und R. Gerhards, Z. Anal. Chem. 279, 177 (1976)

46. R. Gerhards und W. Dietrich, J. Magn. Resonance 23, 21 (1976)

47. M. Wiecken, Diplomarbeit, Bochum (1976)

48. G.H. Weiss, R.K. Gupta, J.A. Ferretti und E.D. Becker, J. Magn. Resonance 37, 369 (1980)

49. E.D. Becker, J.A. Feretti, R.J. Gupta und G.H. Weiss, J. Magn. Resonance 37, 381 (1980)

50. R.N. Jones, K.S. Seshadri und J.W. Hopkins, Can. J. Chem. 40, 334 (1962)

51. T. Mukoyama, Nucl. Instr. and Methods 126, 153 (1975)

52. J.-P. Korb und J. Maruani, J. Magn. Resonance 46, 514 (1981)

53. J. Pitha und R.N. Jones, Can. J. Chem. 44, 3031 (1966)

54. K.S. Seshadri und R.N. Jones, Spectrochimica Acta 19, 1013 (1963)

55. J. Pitha und R.N. Jones: Optimization Methods for Fitting Curves to Infrared Band Envelopes. National Research Council of Canada, Ottawa 1968

56. L. Sachs: Angewandte Statistik. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1974

57. W. Dietrich und R. Gerhards, J. Magn. Resonance 44, 229 (1981)

58. W. Dietrich, private Mitteilung

59. U. Hoffmann und H. Hofmann: Einführung in die Optimierung. Verlag Chemie, Weinheim 1971

60. I. Solomon, Phys. Rev. 99, 559 (1955)

61. J.A. Nelder und R. Mead, Comp. J. 7, 308 (1964)

62. R. Gerhards, Dissertation, Bochum (1977)

63. W. Dietrich, B. Fröhlich und G. Bergmann, J. Magn. Resonance 40, 519 (1980)

64. D. Canet, J. Magn. Resonance 23, 361 (1976)

65. W. Bremser, L. Ernst, B. Franke, R. Gerhards, A. Hardt: Carbon-13 NMR Spectral Data. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979

66. L.F. Johnson und W.C. Jankowski: Carbon-13 NMR Spectra. John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, Toronto 1972

67. Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra. Sadtler Research Laboratories, Philadelphia 1977

68. K. Nakagawa, S. Iwase, Y. Ishii, S. Hamanaka und M. Ogawa, Bull. Chem. Soc. Japan 50(9), 2391 (1977)

69. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976

70. N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 99(25), 8127 (1977)

71. G. Wipff und K. Morokuma, Tetrahedron Lett. 21, 4445 (1980)

72. U. Burkert, Angew. Chem. 93, 602 (1981)

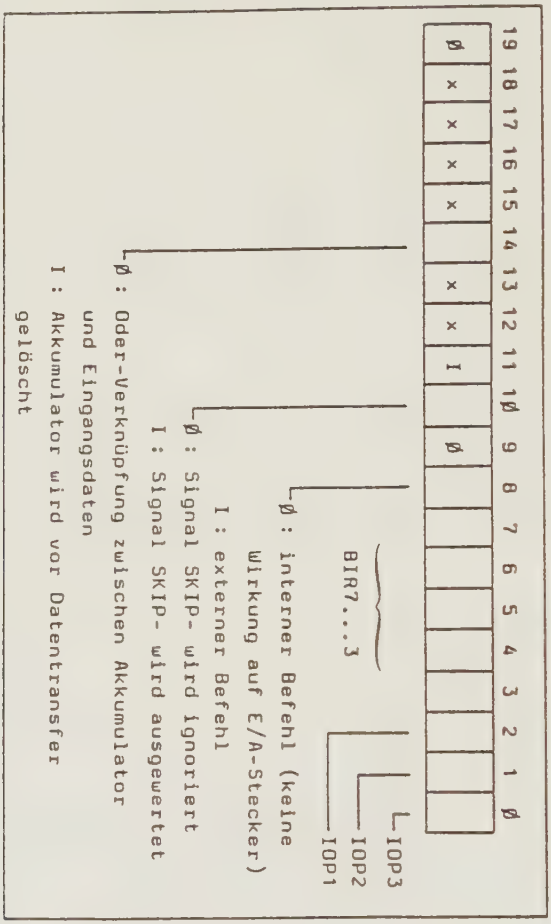
73. J.F. Chiang, R. Chiang, K.C. Lu, E.-M. Sung und M.D. Harmony, J. Mol. Struct. 41, 67 (1977)

Anhang A

A.1. Belegung des Ein-/Ausgabesteckers des B-NC12

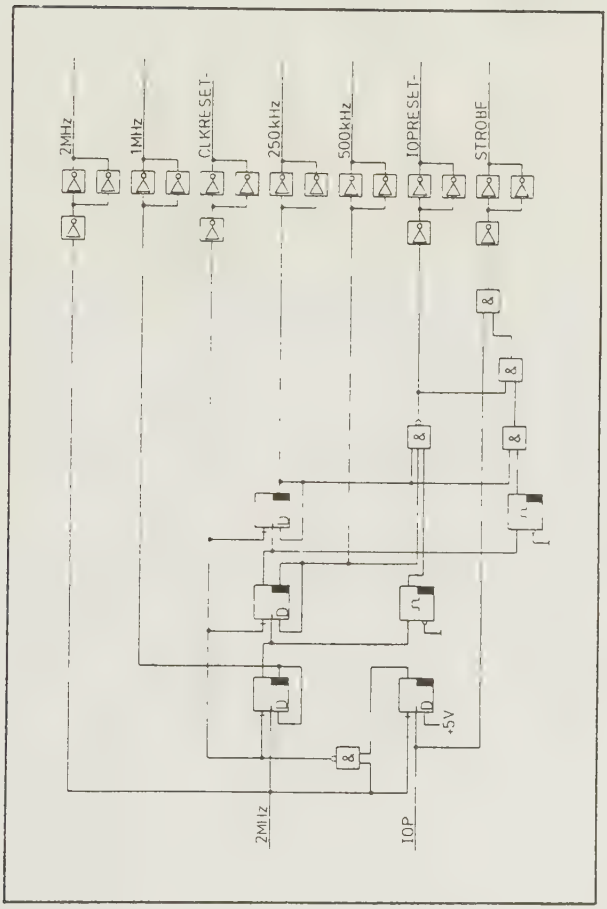
Ausgänge	
BACØ...BAC19	Inhalt des Akkumulators
BL	Inhalt des Link-Registers
BIR3...BIR7	Bits 3 bis 7 des Befehlsregisters
IOP	Kennzeichnung von Ein-/Ausgabebefehlen
IOP1...IOP3	zeitl. versetzte Pulse von je 500 ns Dauer; festgelegt durch E/A-Befehl
ACTIVE-	Kennung, daß Rechner aktiv ist
Eingänge	
SACØ-...SAC19	Setzen des Akkumulators
XRAC-	Akkumulator löschen
XREAD-	Lesezyklus des Speichers starten
XWRITE-	Schreibzyklus des Speichers starten
XLAC-	Akkumulator in Arithmetik-Einheit laden
XLMB-	Speicher-Puffer in Arithmetik-Einheit laden
XTDBMB-	Transfer vom Datenbus in den Speicher-Puffer
XTDBAC-	Transfer vom Datenbus in den Akkumulator
XADPC-	Transfer vom Datenbus in den Programmzähler
XIPC-	Inkrementierung des Programmzählers
XTMBPC-	Transfer vom Speicher-Puffer in den Programmzähler
XSTART-	Programmstart ab Inhalt des Programmzählers
XSTOP-	Anhalten des Rechners
PSTART-	Programmstart ab Adresse Ø

A.2. Bedeutung der Bits in den Ein-/Ausgabebefehlen des B-NC12

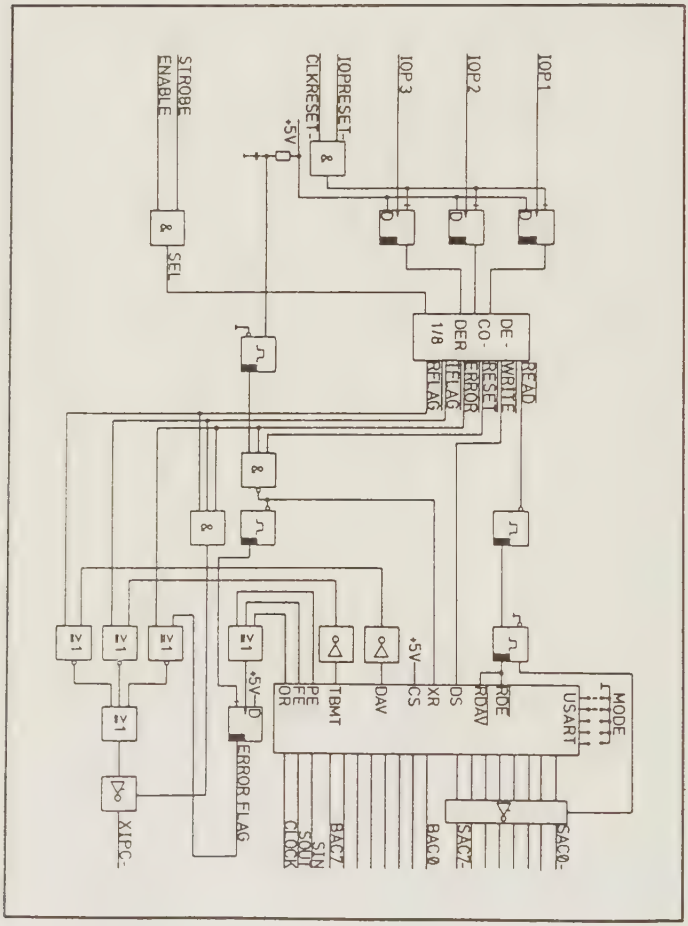


Das Muster in den Bits 19, 11 und 9 ist die Kennung der Ein-/Ausgabebefehle. Die Bits 18 bis 15, 13 und 12 werden nicht ausgewertet.

A.3. Aufbau der Schaltung zur Erzeugung von zusätzlichen Steuersignalen im 8-NC12



A.4. Aufbau des Interfaces zur Rechnerkopplung
(Zur Bedeutung der Signalnamen vgl. A.1)



Anhang B

B.1. Beschreibung der neuen Kommandos des B-NC12

a) Kommandos zum Betrieb der Rechnerkopplung

LK (Link)
Aufruf des Terminal-Modus des B-NC12 (s. Abschn. 3.4.1)
Das Spektrometer-Terminal verhält sich so, als sei es direkt an den Zentralrechner angeschlossen. Der Rücksprung aus diesem Modus erfolgt durch Eingabe von CTRL/X.

SL (Sendeliste)
Vom Terminal wird eine Liste der an die PDP-11/34 zu übertragenden Speicherbereiche erfragt (jeweils Anfangs- und Endadresse; Abschluß der Liste durch Angabe einer negativen Zahl). Diese Liste wird vom Kommando SD ausgewertet.

SA (Startadresse)
Die Startadresse eines zum Zentralrechner zu sendenden Programms wird vom Terminal erfragt und auf eine spezielle Adresse geladen. Im Zusammenspiel mit SL ist es möglich, zusammen mit Programmen auch deren Startadressen zu übertragen.

SD (Sende Daten)
Es werden Binärblöcke entsprechend einer vorher erstellten Liste vom B-NC12 zur PDP-11/34 gesendet. Die Daten werden in Segmente von maximal 64 Worten zerlegt und zusammen mit deren Anfangsadressen satzweise im Zentralrechner gespeichert (s. Abschn. 3.4.2). Es ist somit sichergestellt, daß die Daten bei der Rückübertragung wieder auf die richtigen Speicherplätze geschrieben werden.

ED/RN/EØ (Empfange Daten)
Es wird Binärinformation von der PDP-11/34 zum B-NC12 gesendet und auf den korrekten Adressen abgelegt. Die Daten müssen am Zentralrechner in der Form vorliegen, die durch "SD" erzeugt wird. Die Kommandos unterscheiden sich durch das Ver-

halten nach Beendigung der Übertragung:
ED- normaler Rücksprung ins aufgerufene Programm
RN- Sprung auf eine (mit übertragene) Adresse, normalerweise die Startadresse des übertragenen Programms.

.. (Sprung auf Adresse Ø)
Mit diesem Kommando kann z.B. auf den Kommando-Interpreter der ursprünglichen NMR-Software umgeschaltet werden.

b) neue Kommandos des Assemblers

XR (external read source text)
Auf dem Zentralrechner erstellte/editierte Textdateien werden zum B-NC12 gesendet und im Textspeicher des Assemblers abgelegt.

XL (external list assembled code)
Die Liste eines assemblierten Programms wird zum Zentralrechner gesendet.

XB (external send binary code)
Der Binärcode eines assemblierten Programms wird zum Zentralrechner übertragen. Die Formatierung erfolgt so, daß der Code mit dem Kommandos ED/RN/EØ der Kopplungs-Software wieder geladen werden kann.

c) Kommandos zur Durchführung von T_1-Messungen unter Kontrolle der gekoppelten Rechner

TG (T_1-go)
Es wird eine T_1-Messung nach der APS-Methode (45) durchgeführt. Für einen gegebenen Satz von Wartezeiten wird eine durch das Kommando "NS" spezifizierte Anzahl von Messungen akkumuliert. Nach der exponentiellen Multiplikation des FID's wird optional eine Nullenergänzung durchgeführt. Anschließend erfolgen Fourier-Transformation, Phasenkorrektur und die Übertragung des Spektrums sowie der Normierungskonstanten der Fourier-Transformation zum Zentralrechner. Es können wahlweise die komplexen Daten oder auch nur der Realteil des Spektrums übertragen werden.

ZW (Zeitwahl)
Von der Spektrometerkonsole werden die Wartezeiten für das T_1-Experiment eingegeben. Die Folge der Zeiten kann frei gewählt werden. Die Liste kann z.Zt. bis zu 37 Werte aufnehmen.

KD (Kenndaten)
Mit diesem Befehl werden auf Anforderung des Zentralrechners sämtliche für T_1-Messungen relevanten experimentellen Parameter des B-NC12 übertragen.

N-/N+ (Nullenergänzung nein/ja)
Es wird angegeben, ob und um welchen Faktor der FID vor der Fourier-Transformation durch Nullen ergänzt werden soll.

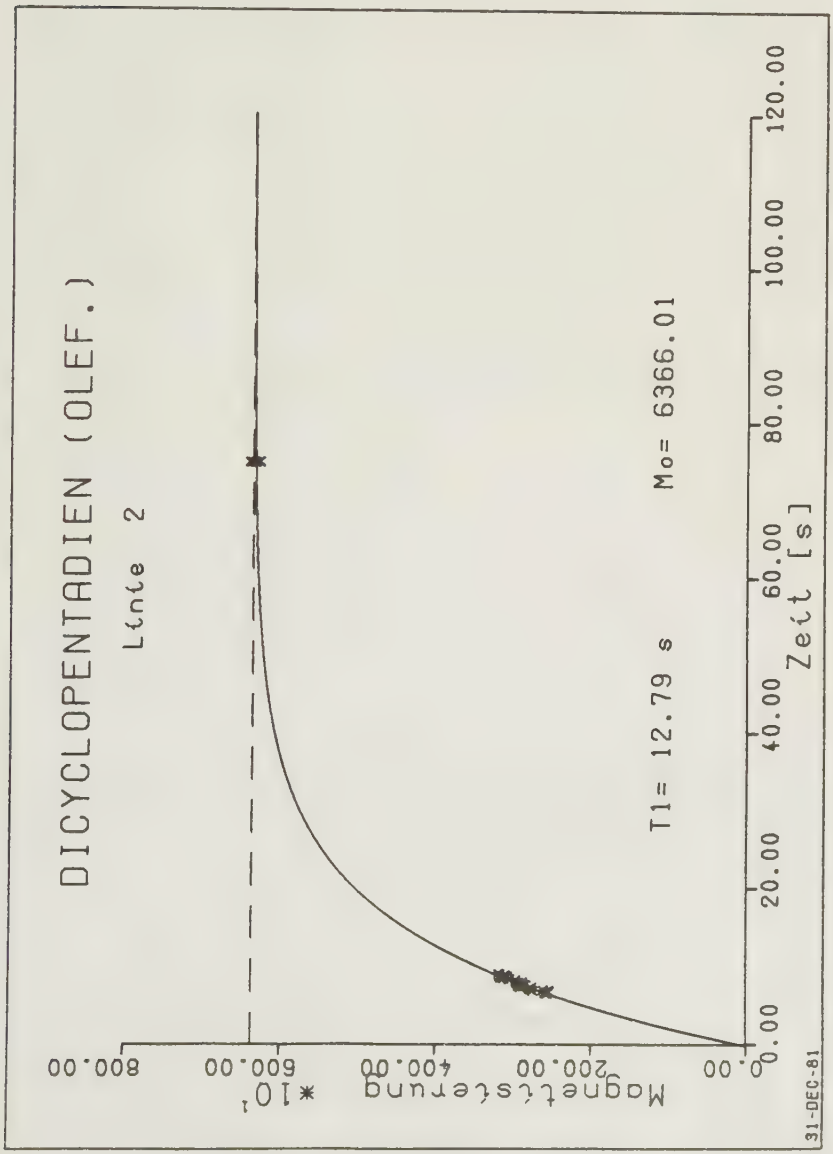
RD/CD (real data/complex data)
Es wird nur der Realteil bzw. das gesamte Spektrum zum Zentralrechner übertragen.

B.2. B-NC12 - Konsolprotokoll einer Relaxationsmessung
(Eingaben sind unterstrichen.)

```
.IW=    166.6666 833          Meßparameter am B-NC12 ein-
.DE=      0.0000 833          stellen (ursprüngliches
.NS=       5 32               FT-NMR-Programm)

.##                           Umschalten auf neue Funktionen

#ZW                           Liste der Wartezeiten eingeben
EINZELWERTE (J/N) J=      0 750000
= 35471 6500
= XXXXX 7500
= XXXXX 8500
    . . .
= XXXXX 8900
= XXXXX 9900
= XXXXX 0

#LK                           Umschalten auf Terminal-Modus
                              des B-NC12
>RUN NMRSYS                   An PDP Programm NMRSYS starten
NMR>RELX DCPD=NC:             Modul RELX aufrufen und Relaxations-
LINIENLAGEN-DATEI : DCPD.LIN          messung starten
SUBSTANZ : DICYCLOPENTADIEN (OLEF.)
        . . .                 Meßparameter an PDP übergeben

WEITERE KENNDATEN MIT "CTRL/X" "KD" UEBERGEBEN

#KD

BEMERKUNGEN :
MESSUNG MIT "CTRL/X" "TG" STARTEN.

#TG                           Start des Relaxationsexperiments
                              am B-NC12; parallel dazu Auswer-
                              tung der Daten an der PDP


.       Ende der Messung
```

B.3. Beispiel zur Auswertung eines Relaxationsexperimentes durch das Programm PROT

a) Plotterzeichnung



b) Auswertungsprotokoll

Dicyclopentadien (olef.)

Linie 1 Adr.: 34060.996

Sweepweite	: 300.5 Hz
Offset	: 9450.0 Hz
NS	: 86 Scans
TC	: -1.5
Pulsbreite	: 27.0 Mikrosekunden
Temperatur	: 25.0 Grad
	fluessig temperiert

Zeit [s]	Magnetisierung	
6.50	2751.08423	
7.00	2973.67822	
75.00	6469.42920	
7.50	3107.77588	
8.00	3248.47314	
8.50	3361.78394	
9.00	3548.76147	
75.00	6462.42627	
6.60	2866.38599	
7.10	2953.10181	
7.60	3126.88428	
8.10	3048.13574	*
8.60	3464.11572	
9.10	3459.86499	
75.00	6681.31738	*
6.70	2905.54517	
7.20	3094.57544	
7.70	3234.02222	
8.20	3106.21362	
8.70	3445.34961	
75.00	6350.16357	
6.80	2879.44238	
7.30	3097.79346	
7.80	3188.06299	
8.30	3193.75903	*
8.80	3545.36914	
75.00	6356.13379	
6.90	2938.00485	
7.40	3045.7,973	
7.90	3246.24097	
8.40	3370.84277	
8.90	3412.19092	

Auswertung ohne Winkel stat. Sicherheit = 95 %

Die Linien mit "*" wurden bei der Auswertung nicht berueck-
sichtigt (ausserhalb t(NE;%)*Sigma).

	T1	M0	M(0)	Theta	Sigma
Wert	11.296	6417.217	0.000	90.000	47.068
Maximum	11.457	6466.174	0.000	90.000	
Minimum	11.135	6368.259	0.000	90.000	
+ Abw.	0.161	48.958	0.000	0.000	
- Abw.	-0.161	-48.958	0.000	0.000	
+- %	1.425%	0.763%			

Anhang C

C.1. Nichtiterative Berechnung der Parameter einer Lorentzlinie mit Absorptions- und Dispersionsanteil und einem Grundlinienniveau (Abschn. 5.2.1)

Die Gleichung einer Lorentzlinie mit Absorptions- und Dispersionsanteil lautet

$$Y = \frac{B^2 A\cos\phi + AB(\nu_o - \nu)\sin\phi}{B^2 + (\nu_o - \nu)^2} + G \qquad (5.6)$$

mit A: Maximalamplitude, 2B: Halbwertsbreite, ϕ: Phasenwinkel, ν_o: Linienort, G: Grundlinie
Nach Multiplikation mit dem Nenner und Zusammenfassen der Koeffizienten ergibt sich:

$$(B^2+\nu_o^2)Y+(-2\nu_o)\nu Y+\nu^2 Y = (B^2 A\cos\phi+AB\nu_o\sin\phi+(B^2+\nu_o^2)G)+(-AB\sin\phi-2\nu_o G)\nu+G\nu^2 \qquad (C.1)$$

$$aY+b\nu Y+\nu^2 Y = c+d\nu+e\nu^2 \qquad (5.14)$$

mit

$$a = B^2+\nu_o^2 \qquad (5.9)$$

$$b = -2\nu_o \qquad (5.10)$$

$$c = B^2 A\cos\phi+AB\nu_o\sin\phi+(B^2+\nu_o^2)G \qquad (5.11)$$

$$d = -AB\sin\phi-2\nu_o G \qquad (5.12)$$

$$e = G \qquad (5.13)$$

Betrachtet man verrauschte Meßwerte y_i an den Meßstellen ν_i, so werden im allgemeinen die rechte und linke Seite von Gl. (5.14) um den Betrag Δ_i differieren. Für eine optimale Anpassung der Koeffizienten der Gl. (5.14) wird gefordert, daß

$$\Sigma\Delta_i^2 = \Sigma(ay_i+b\nu_i y_i+\nu_i^2 y_i-c-d\nu_i-e\nu_i^2) \stackrel{!}{=} \min . \qquad (5.16)$$

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die partiellen Ableitungen von Gl. (5.16) nach den Parametern a bis e Null sind. In diesem Fall lassen sich die Ableitungen zu dem linearen Gleichungssystem (5.17) zusammenfassen:

$$\begin{pmatrix} \Sigma y_i^2 & \Sigma \nu_i y_i^2 & -\Sigma y_i & -\Sigma \nu_i y_i & -\Sigma \nu_i^2 y_i \\ \Sigma \nu_i y_i^2 & \Sigma \nu_i^2 y_i^2 & -\Sigma \nu_i y_i & -\Sigma \nu_i^2 y_i & -\Sigma \nu_i^3 y_i \\ -\Sigma y_i & -\Sigma \nu_i y_i & N & \Sigma \nu_i & \Sigma \nu_i^2 \\ -\Sigma \nu_i y_i & -\Sigma \nu_i^2 y_i & \Sigma \nu_i & \Sigma \nu_i^2 & \Sigma \nu_i^3 \\ -\Sigma \nu_i^2 y_i & -\Sigma \nu_i^3 y_i & \Sigma \nu_i^2 & \Sigma \nu_i^3 & \Sigma \nu_i^4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Sigma \nu_i^2 y_i^2 \\ -\Sigma \nu_i^3 y_i^2 \\ \Sigma \nu_i^2 y_i \\ \Sigma \nu_i^3 y_i \\ \Sigma \nu_i^4 y_i \end{pmatrix} \qquad (5.17)$$

Hieraus lassen sich direkt die Werte der Koeffizienten a bis e berechnen. Mit den Gln. (5.9) bis (5.13) erhält man daraus die Parameter der Lorentzlinie. Der Ort läßt sich direkt berechnen aus

$$\nu_o = -b/2 \qquad (C.2)$$

Entweder können mit der Kenntnis von ν_o nun die korrigierten Parameter A, B, ϕ und G nach den in Abschn. 5.2.4 beschriebenen Verfahren berechnet werden, oder es werden die abhängig vom Signal/Rausch-Verhältnis mit einem Anpassungsfehler behafteten Parameter (s. Abschn. 5.2.2) ebenfalls aus Gl. (5.17) ermittelt. Man erhält dann:

$$B = \sqrt{a-\nu_o^2} \qquad (C.3)$$

$$G = e \qquad (C.4)$$

Mit

$$\alpha = c-ae+d\nu_o+2e\nu_o^2 = AB^2\cos\phi \qquad (C.5)$$

und

$$\beta = -B(d+2G\nu_o) = AB^2\sin\phi \qquad (C.6)$$

ergibt sich

$$\alpha^2+\beta^2 = A^2B^4\cos^2\phi+A^2B^4\sin^2\phi = A^2B^4 \qquad (C.7)$$

und daraus

$$A = \frac{\pm\sqrt{\alpha^2+\beta^2}}{B^2} \qquad (C.8)$$

In Gl. (C.8) braucht nur die positive Lösung betrachtet zu werden. Ob Linien positive oder negative Werte haben, läßt sich durch den Phasenwinkel ϕ bestimmen. Für ϕ erhält man aus Gln. (C.5) und (C.6) die Bestimmungsgleichungen

$$\cos\phi = \frac{\alpha}{AB^2} \quad \text{und} \quad \sin\phi = \frac{\beta}{AB^2}\ , \qquad (C.9)$$

aus denen der Phasenwinkel berechnet werden kann.

C.2. Nichtiterative Berechnung der Linienparameter überlagerter Lorentzlinien mit gemischten Absorptions- und Dispersionstermen

Die Gleichung zweier überlagerter Lorentzlinien mit Absorptions- und Dispersionsanteilen lautet

$$Y = \sum_{j=1}^{2} \frac{A_j B_j^2 \cos\phi_j + A_j B_j (\nu_{oj} - \nu)\sin\phi_j}{B_j^2 + (\nu_{oj} - \nu)^2} + G \qquad (5.7)$$

mit A: Maximalamplitude, 2B: Halbwertsbreite, ϕ: Phasenwinkel, ν_o: Linienort, G: Grundlinie.
Nach Multiplikation mit den Nennern und Zusammenfassen der Koeffizienten ergibt sich:

$$Y(E_1+H_1\nu+\nu^2)(E_2+H_2\nu+\nu^2) = \qquad (C.10)$$
$$(F_1+G_1\nu)(E_2+H_2\nu+\nu^2)+(F_2+G_2\nu)(E_1+H_1\nu+\nu^2)+G(E_1+H_1\nu+\nu^2)(E_2+H_2\nu+\nu^2)$$

mit

$$E_j = B_j^2+\nu_{oj}^2 \qquad (C.11)$$
$$F_j = A_j B_j^2 \cos\phi_j + A_j B_j \nu_{oj} \sin\phi_j \qquad (C.12)$$
$$G_j = -A_j B_j \cos\phi_j \qquad (C.13)$$
$$H_j = -2\nu_{oj} \qquad (C.14)$$

Gl.(C.10) läßt sich umformen zu

$$E_1E_2Y+(E_1H_2+E_2H_1)\nu Y+(E_1+E_2+H_1H_2)\nu^2Y+(H_1+H_2)\nu^3Y+\nu^4Y =$$
$$(E_1F_2+E_2F_1+GE_1E_2)+(F_1H_2+G_1E_2+F_2H_1+G_2E_1+GE_1H_2+GE_2H_1)\nu+ \qquad (C.15)$$
$$(F_1+G_1H_2+F_2+G_2H_1+GE_1+GE_2+GH_1H_2)\nu^2+(G_1+G_2+GH_1+GH_2)\nu^3+G\nu^4$$

Mit

$$a = E_1E_2 \qquad (C.16)$$
$$b = E_1H_2+E_2H_1 \qquad (C.17)$$
$$c = E_1+E_2+H_1H_2 \qquad (C.18)$$
$$d = H_1+H_2 \qquad (C.19)$$
$$e = E_1F_2+E_2F_1+GE_1E_2 \qquad (C.20)$$

$$f = F_1H_2+F_2H_1+E_1G_2+E_2G_1+GE_1H_2+GE_2H_1 \tag{C.21}$$

$$g = F_1+F_2+G_1H_2+G_2H_1+GE_1+GE_2+GH_1H_2 \tag{C.22}$$

$$h = G_1+G_2+GH_1+GH_2 \tag{C.23}$$

$$k = G \tag{C.24}$$

erhält man

$$aY+b\nu Y+c\nu^2Y+d\nu^3Y+\nu^4Y = e+f\nu+g\nu^2+h\nu^3+k\nu^4 \tag{C.25}$$

Um für einen Satz von Meßwerten y_i die optimal angepaßten Werte der Koeffizienten a bis k zu ermitteln, stellt man entsprechend dem in Anhang C.1 beschriebenen Vorgehen das aus der Minimumbedingung

$$\Sigma\Delta_i^2 = (ay_i+b\nu_iy_i+c\nu_i^2y_i+d\nu_i^3y_i+\nu_i^4y_i- e-f\nu_i-g\nu_i^2-h\nu_i^3-k\nu_i^4)^2 \stackrel{!}{=} \min \tag{C.26}$$

folgende Gleichungssystem auf:

(C.27)

$$\begin{vmatrix} \Sigma y_i^2 & \Sigma\nu_iy_i^2 & \Sigma\nu_i^2y_i^2 & \Sigma\nu_i^3y_i^2 & -\Sigma y_i & -\Sigma\nu_iy_i & -\Sigma\nu_i^2y_i & -\Sigma\nu_i^3y_i & -\Sigma\nu_i^4y_i \\ \Sigma\nu_iy_i^2 & \Sigma\nu_i^2y_i^2 & \Sigma\nu_i^3y_i^2 & \Sigma\nu_i^4y_i^2 & -\Sigma\nu_iy_i & -\Sigma\nu_i^2y_i & -\Sigma\nu_i^3y_i & -\Sigma\nu_i^4y_i & -\Sigma\nu_i^5y_i \\ \Sigma\nu_i^2y_i^2 & \Sigma\nu_i^3y_i^2 & \Sigma\nu_i^4y_i^2 & \Sigma\nu_i^5y_i^2 & -\Sigma\nu_i^2y_i & -\Sigma\nu_i^3y_i & -\Sigma\nu_i^4y_i & -\Sigma\nu_i^5y_i & -\Sigma\nu_i^6y_i \\ \Sigma\nu_i^3y_i^2 & \Sigma\nu_i^4y_i^2 & \Sigma\nu_i^5y_i^2 & \Sigma\nu_i^6y_i^2 & -\Sigma\nu_i^3y_i & -\Sigma\nu_i^4y_i & -\Sigma\nu_i^5y_i & -\Sigma\nu_i^6y_i & -\Sigma\nu_i^7y_i \\ -\Sigma y_i & \Sigma\nu_i^5y_i^2 & \Sigma\nu_i^6y_i^2 & -\Sigma\nu_i^3y_i & N & \Sigma\nu_i & \Sigma\nu_i^2 & \Sigma\nu_i^3 & \Sigma\nu_i^4 \\ -\Sigma\nu_iy_i & \Sigma\nu_i^6y_i^2 & -\Sigma\nu_i^3y_i & -\Sigma\nu_i^4y_i & \Sigma\nu_i & \Sigma\nu_i^2 & \Sigma\nu_i^3 & \Sigma\nu_i^4 & \Sigma\nu_i^5 \\ -\Sigma\nu_i^2y_i & -\Sigma\nu_i^3y_i & -\Sigma\nu_i^4y_i & \Sigma\nu_i & \Sigma\nu_i^2 & \Sigma\nu_i^3 & \Sigma\nu_i^4 & \Sigma\nu_i^5 & \Sigma\nu_i^6 \\ -\Sigma\nu_i^3y_i & -\Sigma\nu_i^4y_i & \Sigma\nu_i & \Sigma\nu_i^2 & \Sigma\nu_i^3 & \Sigma\nu_i^4 & \Sigma\nu_i^5 & \Sigma\nu_i^6 & \Sigma\nu_i^7 \\ -\Sigma\nu_i^4y_i & \Sigma\nu_i & \Sigma\nu_i^2 & \Sigma\nu_i^3 & \Sigma\nu_i^4 & \Sigma\nu_i^5 & \Sigma\nu_i^6 & \Sigma\nu_i^7 & \Sigma\nu_i^8 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \\ f \\ g \\ h \\ k \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\Sigma\nu_i^4y_i^2 \\ -\Sigma\nu_i^5y_i^2 \\ -\Sigma\nu_i^6y_i^2 \\ -\Sigma\nu_i^7y_i^2 \\ \Sigma\nu_i^4y_i \\ \Sigma\nu_i^5y_i \\ \Sigma\nu_i^6y_i \\ \Sigma\nu_i^7y_i \\ \Sigma\nu_i^8y_i \end{vmatrix}$$

Aus den Werten der Koeffizienten a bis k lassen sich die Größen E_j, F_j, G_j, H_j und G berechnen. Hierzu werden E_1, E_2, H_1 und H_2 umgeformt zu

$$E = 1/2\ (E_1+E_2) \tag{C.28}$$

$$\Delta_E = E - E_1 \tag{C.29}$$

$$H = 1/2\ (H_1+H_2) \tag{C.30}$$

$$\Delta_H = H - H_1 \quad , \tag{C.31}$$

sodaß sich für Gln. (C.16) bis (C.19) ergibt:

$$a = E^2 - \Delta_E^2 \tag{C.32}$$

$$b = E_1(H+\Delta_H) + E_2(H-\Delta_H) = 2EH - 2\Delta_E\Delta_H \tag{C.33}$$

$$c = 2E + H^2 - \Delta_H^2 \tag{C.34}$$

$$d = 2H \tag{C.35}$$

und aus Gln. (C.33) und (C.34) mit Gl. (C.35):

$$\Delta_H^2 = \left(\frac{-b+dE}{2\Delta_E}\right)^2 \tag{C.36}$$

$$\Delta_H^2 = 2E + d^2/4 - c \tag{C.37}$$

Aus Gln. (C.36) und (C.37) ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für E:

$$-8E^3 + 4cE^2 + (8a-2bd)E + (b^2+d^2a-4ca) = 0 \tag{C.38}$$

Gl. (C.38) hat nur eine positive Lösung, sodaß E eindeutig definiert ist ($E=1/2(B_1^2+B_2^2+\nu_{o1}^2+\nu_{o2}^2)>0$).
Wenn E bekannt ist, läßt sich Δ_E aus Gl. (C.32) berechnen:

$$\Delta E = +\sqrt{E^2-a}\cdot \mathrm{sign}(b-dE) \tag{C.39}$$

Die Wahl des Vorzeichens (aus Gl. (C.33)) folgt aus der Konvention, daß ν_{o1} kleiner als ν_{o2} sein soll ($\Delta_H<0$).
Einsetzen in Gl. (C.37) ergibt:

$$\Delta_H = +\sqrt{2E+d^2/4-c} \tag{C.40}$$

Der Wert von H läßt sich unmittelbar aus Gl. (C.35) erhalten. Mit Gln. (C.11) und (C.14) (und C.28 bis C.37) lassen sich nun die Parameter ν_{o1}, ν_{o2}, B_1 und B_2 berechnen:

$$\nu_{oj} = -H_j/2 \tag{C.41}$$

$$B_j = \sqrt{E_j - H_j^2/4} \tag{C.42}$$

Der Wert des Grundniveaus G ist direkt durch k gegeben (Gl.(C.24)).

Ausgehend von der Kenntnis der Linienorte ν_{o1} und ν_{o2} kann nun zur exakten Berechnung der übrigen Linienparameter das in Anhang C.3 beschriebene Verfahren eingesetzt werden. Falls die in Abschn. 5.2.2 erwähnten Anpassungsfehler tolerabel sind, können die Parameter jedoch auch direkt aus Gl. (C.27) berechnet werden. Hierzu werden von den aus Gl. (C.27) erhaltenen Parametern e bis k die Summanden, deren Größe bereits bekannt ist, subtrahiert:

$$l = e - GE_1E_2 = E_1F_2 + E_2F_1 \tag{C.43}$$

$$m = f - G(E_1H_2 + E_2H_1) = H_1F_2 + H_2F_1 + E_1G_2 + E_2G_1 \tag{C.44}$$

$$n = g - G(E_1 + E_2 + H_1H_2) = F_1 + F_2 + G_1H_2 + G_2H_1 \tag{C.45}$$

$$o = h - G(H_1 + H_2) = G_1 + G_2 \tag{C.46}$$

Mit Gln. (C.11) bis (C.14) ergibt sich daraus:

(C.47)

$$\begin{pmatrix} l \\ m \\ n \\ o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_1^2B_2^2 + B_1^2\nu_{o2}^2 & B_1\nu_{o1}B_2^2 + B_1\nu_{o1}\nu_{o2}^2 & B_1^2B_2^2 + B_2^2\nu_{o1}^2 & B_1^2B_2\nu_{o2} + \nu_{o1}^2B_2\nu_{o2} \\ -2\nu_{o2}B_1^2 & -2\nu_{o1}\nu_{o2}B_1 - B_1B_2^2 - B_1\nu_{o2}^2 & -2\nu_{o1}B_2^2 & -2\nu_{o1}\nu_{o2}B_2 - B_2B_1^2 - B_2\nu_{o1}^2 \\ B_1^2 & B_1\nu_{o1} + 2\nu_{o1}B_1 & B_2 & B_2\nu_{o2} + 2\nu_{o1}B_2 \\ 0 & -B_1 & 0 & -B_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_1 \\ q_1 \\ p_2 \\ q_2 \end{pmatrix}$$

mit

$$p_j = A_j\cos\Phi_j \tag{C.48}$$

$$q_j = A_j\sin\Phi_j \tag{C.49}$$

Hierdurch sind die Parameter A_1, A_2, Φ_1 und Φ_2 definiert gemäß:

$$A_j = +\sqrt{p_j^2 + q_j^2} \tag{C.50}$$

$$\cos\Phi_j = p_j/A_j \tag{C.51}$$

$$\sin\Phi_j = q_j/A_j \tag{C.52}$$

C.3. Verbesserung der Anpassung überlagerter Lorentzlinien nach Abschn. 5.5.1 durch eine modifizierte Gauß-Newton-Optimierung (Abschn. 5.5.2)

Die Funktion zweier überlagerter Lorentzlinien mit Absorptions- und Dispersionstermen (Gl. 5.7) läßt sich schreiben als

$$Y = \sum_{j=1}^{2} (a_j + b_j \nu) q_j + c \qquad (C.53)$$

mit

$$a_j = A_j B_j^2 \cos\phi_j + A_j B_j \nu_{oj} \sin\phi_j \qquad (C.54)$$

$$b_j = -A_j B_j \sin\phi_j \qquad (C.55)$$

$$c = G \qquad (C.56)$$

$$q_j = 1/(B_j^2 + (\nu_{oj} - \nu)^2) \qquad (C.57)$$

Die Minimumbedingung für die optimale Anpassung der Parameter a_j, b_j und c an Meßwerte y_i

$$\Sigma\delta_i^2 = \Sigma[(a_1 + b_1\nu)q_1 + (a_2 + b_2\nu)q_2 + c - y_i]^2 \stackrel{!}{=} \min \qquad (C.58)$$

ist erfüllt, wenn die partiellen Ableitungen $\partial\Sigma\delta_i^2/\partial par$ der Gl. (C.58) gleich Null sind. Aus dieser Forderung ergibt sich das Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} \Sigma q_1^2 & \Sigma\nu q_1^2 & \Sigma q_1 q_2 & \Sigma\nu q_1 q_2 & \Sigma q_1 \\ \Sigma\nu q_1^2 & \Sigma\nu^2 q_1^2 & \Sigma\nu q_1 q_2 & \Sigma\nu^2 q_1^2 q_2^2 & \Sigma\nu q_1 \\ \Sigma q_1 q_2 & \Sigma\nu q_1 q_2 & \Sigma q_2^2 & \Sigma\nu^2 q_2^2 & \Sigma q_2 \\ \Sigma\nu q_1 q_2 & \Sigma\nu^2 q_1 q_2 & \Sigma\nu q_2^2 & \Sigma\nu^2 q_2^2 & \Sigma\nu q_2 \\ \Sigma q_1 & \Sigma\nu q & \Sigma q^2 & \Sigma\nu q_2 & \Sigma 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ a_2 \\ b_2 \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Sigma q_1 y \\ \Sigma\nu q_1 y \\ \Sigma q_2 y \\ \Sigma\nu q_2 y \\ \Sigma y \end{pmatrix} \qquad (C.59)$$

oder

$$\underline{\underline{D}} \cdot \underline{A} = \underline{Y} \qquad (5.59)$$

Hieraus lassen sich die optimal angepaßten Parameter a_j, b_j und c als Funktionen der Parameter B_j und ν_{oj} berechnen. Die Berechnung der Parameter B_j und ν_{oj} kann nicht in das Gleichungssystem (C.59) einbezogen werden, da sich in diesem Fall kein direkt lösbares lineares System ergeben würde.

Während die Linienorte ν_{o1} und ν_{o2} nach dem in Abschn. 5.5.1 beschriebenen Verfahren hinreichend genau berechnet werden können und daher als bekannte Größen anzusehen sind, müssen die Werte von B_1 und B_2 iterativ bestimmt werden. Ein einfaches effektives Verfahren hierzu ist die Gauß-Newton-Methode (59). Ausgehend von einem Startsatz der Parameter B werden Korrekturschritte ΔB berechnet nach

$$(\Delta B) = \begin{pmatrix} \Delta B_1 \\ \Delta B_2 \end{pmatrix} = -(J^T J)^{-1} J^T f \qquad (5.60)$$

Hierbei ist f der Vektor der Abweichungen δ_i an den Meßstellen ν_i. Die "Jacobi-Matrix" J ist die Matrix der partiellen Ableitungen von f nach den Parametern B_1 und B_2, d.h.

$$J^T = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial B_1} \\ \frac{\partial f}{\partial B_2} \end{vmatrix}^T = \begin{vmatrix} \frac{\partial \delta_1}{\partial B_1} & \cdots & \frac{\partial \delta_n}{\partial B_1} \\ \frac{\partial \delta_1}{\partial B_2} & \cdots & \frac{\partial \delta_n}{\partial B_2} \end{vmatrix} \qquad (5.61)$$

Für die Ableitungen $\partial f/\partial B_1$ (und entsprechend für $\partial f/\partial B_2$) erhält man

$$\frac{\partial f}{\partial B_1} = f' = (a_1'+b_1'\nu)q_1+(a_1+b_1\nu)q_1'+(a_2'+b_2'\nu)q_2+c' \qquad (C.60)$$

mit

$$\frac{\partial q_j}{\partial B_j} = q_j' = \frac{-2B_j}{(B_j^2-(\nu_{oj}-\nu)^2)^2} \qquad (C.61)$$

Die Ableitungen a_j' bis c' der Parameter a_j bis c lassen sich aus Gl. (5.59) berechnen. Aus Gl. (5.59) folgt

$$\frac{\partial \underline{\underline{D}}}{\partial B_j} \cdot \underline{A} + \underline{\underline{D}} \cdot \frac{\partial \underline{A}}{\partial B_j} = \frac{\partial \underline{Y}}{\partial B_j} \qquad (C.62)$$

und daraus

$$\frac{\partial \underline{A}}{\partial B_j} = \underline{\underline{D}}^{-1} \left(\frac{\partial \underline{Y}}{\partial B_j} - \frac{\partial \underline{\underline{D}}}{\partial B_j} \underline{\underline{D}}^{-1} \cdot \underline{Y} \right) \qquad (5.62)$$

mit

$$\frac{\partial \underline{\underline{Q}}}{\partial \beta_1} = \begin{pmatrix} 2\Sigma a_1 a_1' & 2\Sigma v a_1 a_1' & \Sigma a_1' a_2 & \Sigma v a_1' a_2 & \Sigma a_1' \\ 2\Sigma v a_1 a_1' & 2\Sigma v^2 a_1 a_1' & \Sigma v a_1' a_2 & 2\Sigma v^2 a_1 a_1' a_2^2 & \Sigma v a_1' \\ 2\Sigma a_1' a_2 & \Sigma v a_1' a_2 & 0 & 0 & 0 \\ \Sigma v a_1' a_2 & 2\Sigma v^2 a_1 a_1' a_2^2 & 0 & 0 & 0 \\ \Sigma a_1' & \Sigma v a_1' & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (C.63)$$

$$\frac{\partial \underline{\underline{Q}}}{\partial \beta_2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \Sigma a_1 a_2' & \Sigma v a_1 a_2' & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma v a_1 a_2' & 2\Sigma v^2 a_1^2 a_2 a_2' & 0 \\ \Sigma a_1 a_2' & \Sigma v a_1 a_2' & 2\Sigma a_2 a_2' & 2\Sigma v a_2 a_2' & \Sigma a_2' \\ \Sigma v a_1 a_2' & 2\Sigma v^2 a_1^2 a_2 a_2' & 2\Sigma v a_2 a_2' & 2\Sigma v^2 a_2 a_2' & \Sigma v a_2' \\ 0 & 0 & \Sigma a_2' & \Sigma v a_2' & 0 \end{pmatrix} \qquad (C.64)$$

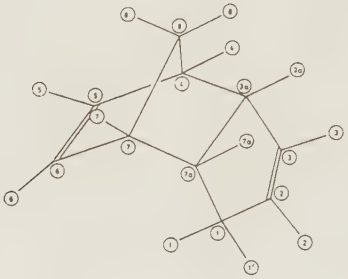
$$\left(\frac{\partial \underline{\underline{Y}}}{\partial \beta_1}\right)^T = \begin{pmatrix} \Sigma a_1' y & \Sigma v a_1' y & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (C.65)$$

$$\left(\frac{\partial \underline{\underline{Y}}}{\partial \beta_2}\right)^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \Sigma a_2' y & \Sigma v a_2' y & 0 \end{pmatrix} \qquad (C.66)$$

Hiermit sind die Elemente der Jacobi-Matrix definiert, sodaß die Gauß-Newton-Methode zur Berechnung der Parameter β_1 und β_2 eingesetzt werden kann.

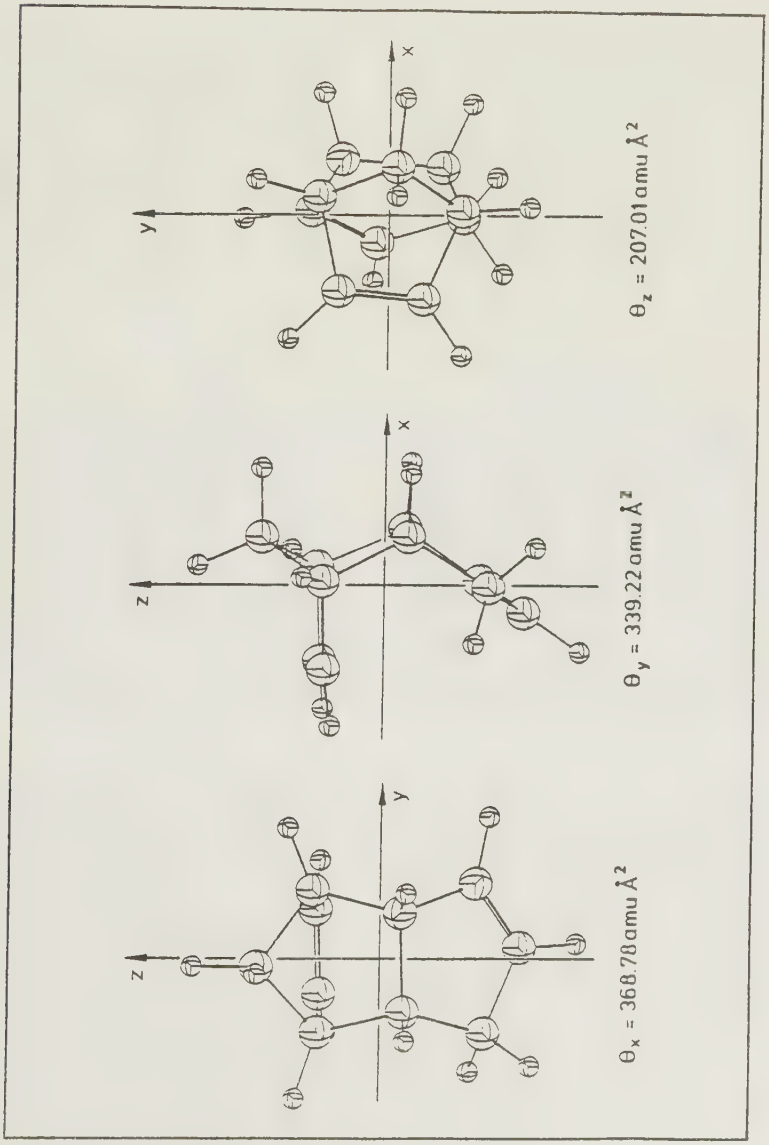
Anhang D

D.1. Atomkoordinaten des Dicyclopentadiens im System der Hauptträgheitsachsen



Atom-Nr.	Atomkoordinaten [Å] x	y	z
C-1	-0.03235	-1.17650	-1.63019
C-2	-0.42957	0.18243	-2.18610
C-3	0.08411	1.20233	-1.48614
C-3a	0.90634	0.73050	-0.31013
C-4	0.30555	1.08848	1.07103
C-5	-1.20050	0.78478	1.01552
C-6	-1.33814	-0.55209	0.95509
C-7	0.07016	-1.16539	0.98057
C-7a	0.77456	-0.84737	-0.36391
C-8	0.77342	-0.13476	1.93931
H-1	-0.92678	-1.78605	-1.40454
H-1'	0.61009	-1.69700	-2.36477
H-2	-1.05323	0.24867	-3.07693
H-3	-0.04547	2.26516	-1.68753
H-3a	1.96903	1.02849	-0.39540
H-4	0.57915	2.08083	1.47580
H-5	-1.95818	1.56547	0.95910
H-6	-2.23968	-1.15296	0.84139
H-7	0.12719	-2.21786	1.31622
H-7a	1.78260	-1.30567	-0.39080
H-8	1.87442	-0.25068	1.95797
H-8'	0.31791	-0.12725	2.94886

D.2. Orientierung des Dicyclopentadiens im System der Hauptträgheitsachsen und zugehörige Trägheitsmomente



D.3. Anpassung der Rotationsdiffusionskonstanten des Dicyclopentadiens für unterschiedliche Zuordnungen der Signale 2, 3 und 4 (Gruppe bei 132 ppm)

Dicyclopentadien in C6D6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	11.460	11.563	0.00008
2	2	9.897	10.330	0.00176
3	3	9.097	9.793	0.00506
4	9	12.828	12.493	0.00072
5	6	10.970	9.960	0.01028
6	7	5.478	6.059	0.00721
7	4	12.554	12.502	0.00002
8	1	13.158	12.542	0.00241
9	5	10.083	10.128	0.00002
10	10	6.136	6.070	0.00012
			Summe :	0.02967

Rx= 6.9167 Ry= 4.2508 Rz= 2.4410

Dicyclopentadien in C6D6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	11.460	11.933	0.00157
2	9	9.897	9.917	0.00000
3	2	9.097	11.151	0.03393
4	3	12.828	10.730	0.03824
5	6	10.970	11.184	0.00037
6	7	5.478	5.669	0.00113
7	4	12.554	12.577	0.00000
8	1	13.158	12.433	0.00340
9	5	10.083	11.220	0.01027
10	10	6.136	5.914	0.00141
			Summe :	0.09033

Rx= 4.4066 Ry= 3.0395 Rz= 4.6456

Dicyclopentadien in C6D6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	11.460	12.061	0.00248
2	2	9.897	11.327	0.01594
3	9	9.097	9.317	0.00056
4	3	12.828	10.898	0.03136
5	6	10.970	11.367	0.00122
6	7	5.478	5.467	0.00000
7	4	12.554	12.635	0.00004
8	1	13.158	12.450	0.00323
9	5	10.083	11.384	0.01305
10	10	6.136	5.849	0.00241
			Summe :	0.07030

Rx= 3.9460 Ry= 2.6895 Rz= 5.3406

Dicyclopentadien in C6D6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	11.460	12.403	0.00578
2	3	9.897	10.658	0.00510
3	9	9.097	9.370	0.00085
4	2	12.828	11.261	0.01936
5	6	10.970	10.906	0.00003
6	7	5.478	5.398	0.00022
7	4	12.554	12.984	0.00110
8	1	13.158	12.749	0.00103
9	5	10.083	11.018	0.00720
10	10	6.136	5.798	0.00340
			Summe :	0.04408

Rx= 4.4334 Ry= 2.5330 Rz= 5.0640

Dicyclopentadien in C6D6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	11.460	11.494	0.00001
2	3	9.897	9.832	0.00004
3	2	9.097	10.329	0.01422
4	9	12.828	12.489	0.00074
5	6	10.970	10.053	0.00832
6	7	5.478	6.097	0.01031
7	4	12.554	12.434	0.00009
8	1	13.158	12.480	0.00295
9	5	10.083	10.199	0.00013
10	10	6.136	6.080	0.00008
			Summe :	0.03691

Rx= 6.7848 Ry= 4.3149 Rz= 2.4613

Dicyclopentadien in C6D6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	11.460	12.351	0.00521
2	9	9.897	9.968	0.00005
3	3	9.097	10.451	0.01679
4	2	12.828	11.087	0.02467
5	6	10.970	10.628	0.00104
6	7	5.478	5.551	0.00017
7	4	12.554	13.003	0.00119
8	1	13.158	12.805	0.00076
9	5	10.083	10.780	0.00417
10	10	6.136	5.855	0.00230
			Summe :	0.05636

Rx= 5.0257 Ry= 2.8138 Rz= 4.3904

Dicyclopentadien in Aceton-d6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	13.497	11.780	0.02126
2	2	10.412	10.793	0.00125
3	3	8.756	10.421	0.02553
4	9	14.498	13.788	0.00265
5	6	12.401	10.843	0.02066
6	7	6.041	6.679	0.00912
7	4	11.137	12.833	0.01746
8	1	12.912	12.953	0.00001
9	5	10.922	10.923	0.00000
10	10	6.426	6.515	0.00019
			Summe :	0.09813

Rx= 7.1574 Ry= 5.1479 Rz= 2.3192

Dicyclopentadien in Aceton-d6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	13.497	12.144	0.01241
2	9	10.412	10.327	0.00007
3	2	8.756	11.964	0.07189
4	3	14.498	11.785	0.05298
5	6	12.401	12.624	0.00031
6	7	6.041	6.093	0.00007
7	4	11.137	12.795	0.01679
8	1	12.912	12.712	0.00025
9	5	10.922	12.506	0.01605
10	10	6.426	6.337	0.00020
			Summe :	0.17102

Rx= 3.8608 Ry= 3.4311 Rz= 5.4276

Dicyclopentadien in Aceton-d6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	13.497	12.292	0.00961
2	2	10.412	12.228	0.02206
3	9	8.756	9.340	0.00391
4	3	14.498	12.062	0.04080
5	6	12.401	12.932	0.00169
6	7	6.041	5.671	0.00426
7	4	11.137	12.857	0.01790
8	1	12.912	12.739	0.00018
9	5	10.922	12.762	0.02079
10	10	6.426	6.245	0.00084
			Summe :	0.12203

Rx= 3.1095 Ry= 2.8109 Rz= 6.9062

Dicyclopentadien in Aceton-d6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	13.497	12.763	0.00331
2	3	10.412	11.763	0.01320
3	9	8.756	9.385	0.00449
4	2	14.498	12.161	0.03694
5	6	12.401	12.346	0.00002
6	7	6.041	5.621	0.00558
7	4	11.137	13.328	0.02703
8	1	12.912	13.129	0.00027
9	5	10.922	12.309	0.01270
10	10	6.426	6.171	0.00170
			Summe :	0.10524

Rx= 3.6556 Ry= 2.6110 Rz= 6.4683

Dicyclopentadien in Aceton-d6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	13.497	11.656	0.02494
2	3	10.412	10.480	0.00004
3	2	8.756	10.789	0.03551
4	9	14.498	13.790	0.00264
5	6	12.401	10.989	0.01651
6	7	6.041	6.741	0.01079
7	4	11.137	12.711	0.01534
8	1	12.912	12.846	0.00003
9	5	10.922	11.034	0.00010
10	10	6.426	6.533	0.00027
			Summe :	0.10617

Rx= 6.9549 Ry= 5.2695 Rz= 2.3425

Dicyclopentadien in Aceton-d6

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	13.497	12.740	0.00353
2	9	10.412	10.368	0.00002
3	3	8.756	11.423	0.05451
4	2	14.498	11.888	0.04819
5	6	12.401	11.890	0.00184
6	7	6.041	5.961	0.00018
7	4	11.137	13.405	0.02862
8	1	12.912	13.235	0.00060
9	5	10.922	11.932	0.00716
10	10	6.426	6.259	0.00072
			Summe :	0.14537

Rx= 4.5937 Ry= 3.1157 Rz= 5.0941

Dicyclopentadien in C6D12

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	12.958	13.713	0.00303
2	2	14.744	12.666	0.02691
3	3	10.539	12.182	0.01819
4	9	13.521	13.020	0.00148
5	6	13.612	12.664	0.00560
6	7	6.279	7.003	0.01069
7	4	13.692	14.639	0.00419
8	1	15.023	14.580	0.00092
9	5	11.743	12.742	0.00614
10	10	7.421	7.074	0.00241
			Summe :	0.07957

Rx= 6.2600 Ry= 4.3367 Rz= 4.1888

Dicyclopentadien in C6D12

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	12.958	13.054	0.00005
2	9	14.744	14.137	0.00185
3	2	10.539	12.310	0.02069
4	3	13.521	12.023	0.01553
5	6	13.612	12.715	0.00498
6	7	6.279	7.361	0.02161
7	4	13.692	14.107	0.00087
8	1	15.023	14.188	0.00346
9	5	11.743	12.712	0.00581
10	10	7.421	7.199	0.00095
			Summe :	0.07580

Rx= 6.5969 Ry= 5.2749 Rz= 3.4190

Dicyclopentadien in C6D12

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	12.958	13.897	0.00456
2	2	14.744	13.415	0.00981
3	9	10.539	10.637	0.00009
4	3	13.521	13.062	0.00123
5	6	13.612	13.810	0.00021
6	7	6.279	6.362	0.00017
7	4	13.692	14.541	0.00341
8	1	15.023	14.359	0.00214
9	5	11.743	13.734	0.02101
10	10	7.421	6.882	0.00614
			Summe :	0.04876

Rx= 4.0413 Ry= 3.1356 Rz= 6.8808

Dicyclopentadien in C6D12

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	12.958	13.741	0.00325
2	3	14.744	13.164	0.01440
3	9	10.539	10.612	0.00005
4	2	13.521	13.441	0.00064
5	6	13.612	14.010	0.00081
6	7	6.279	6.379	0.00025
7	4	13.692	14.383	0.00231
8	1	15.023	14.226	0.00314
9	5	11.743	13.889	0.02387
10	10	7.421	6.904	0.00561
			Summe :	0.05371

Rx= 3.8485 Ry= 3.1997 Rz= 7.0250

Dicyclopentadien in C6D12

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	12.958	13.220	0.00039
2	3	14.744	12.436	0.03444
3	2	10.539	12.686	0.02865
4	9	13.521	13.020	0.00148
5	6	13.612	13.229	0.00084
6	7	6.279	7.172	0.01551
7	4	13.692	14.141	0.00101
8	1	15.023	14.147	0.00383
9	5	11.743	13.180	0.01188
10	10	7.421	7.136	0.00160
			Summe :	0.09963

Rx= 5.6124 Ry= 4.6814 Rz= 4.3322

Dicyclopentadien in C6D12

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	12.958	13.383	0.00101
2	9	14.744	14.126	0.00191
3	3	10.539	11.866	0.01250
4	2	13.521	12.312	0.00965
5	6	13.612	12.343	0.01057
6	7	6.279	7.224	0.01712
7	4	13.692	14.436	0.00265
8	1	15.023	14.474	0.00144
9	5	11.743	12.427	0.00303
10	10	7.421	7.156	0.00137
			Summe :	0.06126

Rx= 7.0648 Ry= 5.0010 Rz= 3.3508

Dicyclopentadien in CDCl3

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	14.862	14.170	0.00239
2	2	12.260	12.986	0.00313
3	3	11.318	12.397	0.00758
4	9	12.924	12.224	0.00328
5	6	14.217	12.791	0.01243
6	7	5.859	6.774	0.01826
7	4	13.789	14.996	0.00647
8	1	15.840	14.840	0.00454
9	5	13.019	12.899	0.00009
10	10	7.049	7.006	0.00004
			Summe :	0.05820

Rx= 5.8676 Ry= 3.7578 Rz= 4.8896

Dicyclopentadien in CDCl3

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	14.862	17.286	0.01966
2	9	12.260	9.202	0.11040
3	2	11.318	13.979	0.03624
4	3	12.924	13.212	0.00047
5	6	14.217	13.226	0.00562
6	7	5.859	4.748	0.05474
7	4	13.789	19.791	0.09197
8	1	15.840	20.625	0.05382
9	5	13.019	13.134	0.00008
10	10	7.049	8.066	0.01589
			Summe :	0.38890

Rx= 3.5117 Ry= 0.0606 Rz= 22.3483

Dicyclopentadien in CDCl3

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	14.862	14.356	0.00124
2	2	12.260	13.397	0.00720
3	9	11.318	10.880	0.00162
4	3	12.924	12.846	0.00004
5	6	14.217	13.347	0.00424
6	7	5.859	6.391	0.00692
7	4	13.789	15.022	0.00674
8	1	15.840	14.782	0.00512
9	5	13.019	13.386	0.00075
10	10	7.049	6.879	0.00061
			Summe :	0.03448

Rx= 4.6723 Ry= 3.0576 Rz= 6.4110

Dicyclopentadien in CDCl3

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	14.862	14.414	0.00097
2	3	12.260	12.802	0.00179
3	9	11.318	10.890	0.00155
4	2	12.924	13.383	0.00118
5	6	14.217	13.265	0.00514
6	7	5.859	6.380	0.00666
7	4	13.789	15.081	0.00734
8	1	15.840	14.832	0.00462
9	5	13.019	13.321	0.00051
10	10	7.049	6.870	0.00068
			Summe :	0.03044

Rx= 4.7556 Ry= 3.0315 Rz= 6.3577

Dicyclopentadien in CDCl3

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	14.862	14.095	0.00296
2	3	12.260	12.446	0.00022
3	2	11.318	12.996	0.01668
4	9	12.924	12.223	0.00329
5	6	14.217	12.890	0.01059
6	7	5.859	6.801	0.01917
7	4	13.789	14.921	0.00575
8	1	15.840	14.775	0.00520
9	5	13.019	12.978	0.00001
10	10	7.049	7.018	0.00002
			Summe :	0.06389

Rx= 5.7603 Ry= 3.8058 Rz= 4.9248

Dicyclopentadien in CDCl3

Zuordnung :

Signal	Atom	T1(exp)	T1(calc)	Delta**2
1	8	14.862	14.317	0.00145
2	9	12.260	11.661	0.00263
3	3	11.318	12.546	0.00958
4	2	12.924	13.152	0.00030
5	6	14.217	12.945	0.00966
6	7	5.859	6.615	0.01305
7	4	13.789	15.073	0.00726
8	1	15.840	14.869	0.00426
9	5	13.019	13.043	0.00000
10	10	7.049	6.944	0.00023
			Summe :	0.04843

Rx= 5.4512 Ry= 3.4341 Rz= 5.4271

Anhang E

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Programme erstellt, die in einem gesonderten Anhang zusammengefaßt wurden und am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum verfügbar sind:

1.) Programme für B-NC12

KOPPLUNG	Kopplung des B-NC12 an eine PDP-11/34
T1PROG	Durchführung von T_1-Experimenten unter Kontrolle der gekoppelten Rechner B-NC12 und PDP-11/34
KDOINT	Kommando-Interpreter zur Benutzung von KOPPLUNG und T1PROG
KDOFT	Änderung im ursprünglichen FT-NMR-Programm, um KDOINT aufrufen zu können
ASSPATCH	Änderungen und Ergänzungen am Assembler/Editor des B-NC12 zum Datenaustausch mit der PDP-11/34

2.) Programme an der PDP-11/34

NMRSYS	Programmsystem zum Betrieb der gekoppelten Rechner B-NC12 und PDP-11/34 a) Durchführung von Relaxationsexperimenten und Spektrenauswertung b) Übertragung und Speicherung von Binärdaten und B-NC12-Programmen c) Übertragung und Speicherung von ASCII-Daten des B-NC12-Assemblers/Editors
PROT	Dokumentation von Relaxationsexperimenten und Berechnung von Relaxationszeiten
TWOPTI	Optimierung der Wartezeiten in Relaxationsexperimenten
LINFND	Auswahl der bei der Linienanpassung durch NMRSYS auszuwertenden Spektrenbereiche
WOESSNER	Berechnung von Rotationsdiffusionskonstanten aus longitudinalen Relaxationszeiten

Lebenslauf

5.4.1952	geboren in Hohenlimburg als Sohn der Eheleute Herta und Gustav Wiecken
1958 - 1962	Besuch der Gemeinschaftsschule in Hagen-Halden
1962 - 1970	Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums in Hohenlimburg
1.6.1970	Reifeprüfung am Gymnasium in Hohenlimburg
WS 1970/71	Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
1.7.1971 - 2.10.1972	Ableistung des Grundwehrdienstes
30.11.1975	Abschluß der Diplomhauptprüfung
1.12.1975	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum